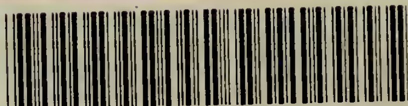

DR. ERNST DARMSTAEDTER
No. 1524
COLLECTION


22102074688

Herrn Bergrath Gümbel
München

Beiträge

zur

Kenntniss antiker Broncen

von

chemischem Standpuncte.

Von
Ferdinand Wibel.

Zum Andenken

an die Feier der 25jährigen Amtsthätigkeit

seines Vaters

C. W. M. Wibel,

Professor der Physik und Chemie am Akadem. Gymnasium zu Hamburg,

am 27. Juni 1862.

Hamburg, 1863.

Theurer Vater!

Zum Schlusse des Jahres, in welchem Du die Feier Deiner 25jährigen Amtsthätigkeit erlebtest, bringe auch ich, Dein Sohn, Dir ein kleines festliches Weihgeschenk. Es ist eine Erstlingsarbeit, welche während jenes Jahres entstand. Der Blick, den ich in ihr weit rückwärts in die graue Vorzeit zu senden gewagt, sei in der erfreulichen Aussicht, ihn dereinst mit Erfolg belohnt zu sehen, Dir eine schöne Vorbedeutung, dass auch der Rückschau in die 25 Jahre Deines Wirkens das Spiegelbild einer herrlichen Zukunft entspreche.

Der ernsten Wissenschaft zwar wird diese kleine Gabe noch viel Mangelhaftes bieten — das aufrichtige Streben nach Gründlichkeit stimme sie zur Nachsicht. Dir aber und Deinen Freunden sei sie ein Zeichen des Geistes, in dem sie geschaffen, des Geistes der Liebe und Dankbarkeit, der, wie er vor Allem mich erfüllt, auch auf dieser ersten Seite seinen Ausdruck finden muss.

Inhalt.

Beiträge zur Kenntniss antiker Broncen von chemischem Standpuncte.

1.

Chemische Analyse zweier keltischen Broncen von Bordesholm in Holstein.

Vor längerer Zeit wurde unweit Bordesholm, einem nahe der Eisenbahn zwischen Neumünster und Kiel in fruchtbarer, wasserreicher Gegend gelegenen Kirchdorfe Holsteins, ein grösserer Fund sogenannter keltischer Ueberreste, aus Urnen, Bronce-Geräthschaften u. s. w. bestehend, gemacht. Da unter einer beträchtlichen Anzahl von Gegenständen aus Bronce nur ein einziges Stück von Eisen, (eine oben schraubenförmige Nadel) angetroffen ward, so fällt das Alter des Grabhügels und seines Inhaltes unzweifelhaft in die Uebergangszeit aus dem Bronce-Alter in die Eisen-Periode.

Der grösste Theil dieses Fundes gelangte in die „Sammlung nordischer Alterthümer“ zu Hamburg, und deren Vorsteher, Herr Professor *Petersen*, hatte die Güte, mir zwei kleine Bruchstücke von Bronce-Ringen (Armspangen) zur Untersuchung zuzustellen. Ich glaube nun, aus zwei Gründen die Resultate derselben dem wissenschaftlichen Publikum mittheilen zu dürfen. Erstens nämlich sind überhaupt nur wenige in Holstein gefundene Broncen chemisch analysirt worden, so dass schon deshalb die nachfolgende Prüfung von Interesse ist; zweitens aber lassen sich auch gerade an die vorliegenden Fragmente allgemeinere Fragen und Betrachtungen knüpfen, deren etwaige Beantwortung dazu beitragen könnte, unsere Kenntnisse der grauen Vorzeit zu erweitern und den Grad früherer Cultur näher zu bestimmen.

Physikalische Eigenschaften.

Die beiden im Folgenden getrennt zur Untersuchung verwendeten Ringbruchstücke, die als Probe A und Probe B unterschieden werden mögen, weichen in ihrem äusseren Ansehen wenig von einander ab. Ihr Durchmesser beträgt $4\frac{1}{2}$—5 mm., ihre Oberfläche, scheinbar wenig angegriffen, ist mit Ausnahme einiger grösserer Poren vielmehr glatt und mit schwacher Längsstreifung versehen; der Ueberzug von Malachit ($CuOCO^2 + CuOHO$) ist nur stellenweise einigermaassen beträchtlich. Die Geschmeidigkeit erweist sich, mit einer Zange erprobt, nicht an allen Stellen gleich, im Ganzen aber doch und besonders bei Probe A über Erwarten gross; unter dem Hammer scheint sie geringer, weil hier die verschiedenartigen Stellen zugleich geprüft werden. In hervorragender Weise besitzt die Probe B diese einer substantiellen Umwandlung widersprechenden Eigenschaften.

Um so auffallender musste es daher sein, dass sich beim Abfeilen der Oberflächen das Innere *beider* Fragmente sehr porös erwies. Der frische Bruch von A zeigte eine dem reinen Kupfer ähnliche rothe Farbe,

während der von B viel heller, gelblich, dem Argentan ähnlich gefärbt war. Beide schienen stellenweise krystallinische Structur zu besitzen Das Mikroskop, welchem die Entscheidung hierüber anheimgestellt wurde, löste die glänzenden Partikelchen in kleine Krystalle auf, und zeigte die ganze Masse von zahlreichen Poren durchdrungen, deren Wandungen mit glasglänzenden Krystallen, nur selten von einem traubig-kugligen Aggregat eines spangrünen Körpers über- oder zwischenlagert, bekleidet waren.

Dass dieser letztere einfach Malachit ($CuOCO^2 + CuOHO$), die krystallisirte Substanz aber Rothkupfererz (Cu^2O) sei, wird man sogleich vermuthen; die Untersuchung bestätigte Beides. Bei grellem, auffallendem Lichte wurden die Krystalle prächtig purpurn durchscheinend, durch helle Beleuchtung erschienen deutlich erkennbare hexaëdrische Formen und eine besonders hervortretende Fläche gehörte unzweifelhaft der Form $\infty O . \infty O \infty$ oder (110) (100) an. Um den Nachweis noch vollständiger zu führen, ward ein Stück von A in verdünnter Salpetersäure gekocht, damit auf diese Weise das Eindringen der Säure in sämmtliche überhaupt von aussen zugängliche Poren ermöglicht werde. Der grüne Körper, der Malachit, löste sich mit Brausen auf; die Krystalle verloren, wie das Mikroskop später ergab, ihre Farbe, Glanz und Pelluciditát und zeigten ohne Veränderung ihrer Formen eine metallisch-glänzende kupferrothe Oberfläche; es hatten sich nämlich nach dem Processe



$$Cu^2O + NO^5 = Cu + CuONO^5$$

einfach Umwandlungs-Pseudomorphosen von Cu nach Cu^2O gebildet. Ein feiner weisser Staub von Zinnoxyd bekleidete die Zwischenräume. Auf einem *frischen* Bruche erwies sich dagegen Alles noch unverändert. Um zu entscheiden, ob hier *überhaupt unzugängliche* Poren seien, ward ein Stück der Probe durch Auskochen in Wasser von der adhärirenden Luft befreit und darauf nach und nach Salzsäure zugegossen. Da bei Zutritt der Luft sich das Kupfer nicht in Salzsäure löst, so wird nur das Kupferoxydul der Poren verschwinden müssen. Nachdem

das Stück 24 Stunden in der verdünnten Salzsäure gelegen hatte, zeigte es unter dem Mikroskop an der Oberfläche ausgeschiedenes SnO^2, verschiedenfarbige lokale Aussonderungen, Anflug von CuCl, jedoch kein Kupferoxydul mehr. Im Innern war ebenfalls fast alles Kupferoxydul verschwunden; nur einige wenige Krystalle waren aufzufinden. Mithin scheinen an diesem Stücke *keine* unzugänglichen Räume vorhanden gewesen zu sein.

Ausser diesen beiden Körpern, dem Rothkupfererz und dem Malachit, fanden sich an den Proben keine anderen; weder Zinnoxyd, noch Kupferoxyd, noch Kupferlasur wurden beobachtet. Ich habe aber, trotzdem grade jene Stoffe fast nie an antiken Broncen fehlen, ihrer dennoch erwähnt, weil ich über das in unserem Fall besonders hervortretende starke Ueberwiegen des Rothkupfererzes bei so wenig Malachit, und über sein Vorkommen so tief innerhalb der Fragmente unter einer anscheinend so wenig angegriffenen Oberfläche später ausführlicher sprechen muss.

Es erübrigt jetzt von der physikalischen Prüfung, soweit dieselbe mit so geringen Mengen vorgenommen werden kann, noch ein wichtiger Theil, nämlich die Bestimmung des *specifischen Gewichtes*. In der Regel wird derselben leider nicht der genügende Werth beigelegt, während sie uns doch, abgesehen von anderen Vortheilen, die erste numerische Veranschaulichung des Umwandlungsgrades der Broncen gibt.

Die nachfolgenden Bestimmungen des specifischen Gewichtes

a) eines stark porösen, von seiner obersten Kruste durch Abfeilen befreiten Stückes von A,
b) desselben Stückes, nachdem es mit Salpetersäure behandelt worden,
c) eines zweiten, weniger porosen, Stückes von A,
d) eines Stückes der Probe B

sind mittels eines Gläschens nach dem in Buff, Kopp und Zamminer's Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie S. 304 angegebenen Verfahren mit ge-

nauester Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln ausgeführt worden. [1])

Die Resultate sind:

a	b	c	d
7,327 b. 17°	7,777 b. 13°	7,900 b. 18°	8,0515 b. 18°

oder nach Kopp's Tafel für die Dichtigkeiten des Wassers bei 0° C.

a	b	c	d
7,320	7,774	7,893	8,042

Im Mittel also für

Probe A = 7,613 b. 17° = 7,607 bei 0°
Probe B = 8,0515 b. 18° = 8,042 bei 0°.

Wie bei der Beschaffenheit unserer Broncen nicht anders zu erwarten war, weichen diese Zahlen wesentlich von den gewöhnlich für Broncen ähnlicher Zusammensetzung angegebenen ab; es sind dieselben kleiner als diese. Wenn man ferner die Resultate unter a, c und d vergleicht, so erkennt man, wie ausserordentlich verschieden der Gehalt an Rothkupfererz und Malachit nicht nur bei den Proben A und B, sondern auch bei einer und derselben Probe A ist. Die Vergleichung von a und b endlich beweist, da 7,774 nach der später mitgetheilten quantitativen Analyse nicht das specifische Gewicht der *eigentlichen* Bronce sein kann, dass durch das Behandeln mit verdünnter Salpetersäure nicht alles Kupferoxydul zerlegt wurde, sei es, weil sich die Krystalle mit einer zu dichten Lage Kupfer überziehen, welche sie vor dem weiteren Angriffe schützt, sei es, weil das Stück hohle und vielleicht mit Kupferoxydul ausgefüllte Räume enthält, zu denen die Säure erst nach der Zerstörung der Bronce selbst zu dringen vermag.

---

1) Ueber die Genauigkeit dieses Verfahrens gibt eine Wiederholung der Bestimmung des specifischen Gewichts auf S. 8 ein ungefähres Urtheil. Es ergab der Versuch bei der Wiederholung die Werthe:

8,725 8,718,

also eine Abweichung erst in den Tausendteln.

Der Maassstab, den das specifische Gewicht für die Beurtheilung der Umwandlung bietet, ist natürlich nur ein annähernd richtiger. Es kommt daher darauf an, den Grad derselben direct und genau bestimmen zu können. Diese Aufgabe löst das folgende Verfahren:

Quantitative Bestimmung der Zersetzungsproducte antiker Broncen auf physikalischem Wege.

Zuvor bei 100° getrocknete Stücke beider Proben, deren specifische Gewichte vorher bestimmt waren, nämlich am Stücke der Probe A = 7, 90, der Probe B = 8,0515 setzte ich bei Dunkelrothgluth, die zuletzt noch etwas gesteigert wurde, einem anhaltenden, langsamen Strome von trockenem Wasserstoff aus. Hiebei musste entweichen[2]): das Wasser, der Sauerstoff, die Kohlensäure des Malachit's und der Sauerstoff des Kupferoxydul's. Zurück blieb ein Gemenge des noch vorhandenen Gemisches von Kupfer und Zinn mit dem der *ursprünglichen* Bronce entnommenen Kupfer. Während uns also die chemische Analyse einer Bronce dasselbe Verhältniss der Bestandtheile gibt, einerlei ob ein Theil der ursprünglichen Legirung sich in Cu^2O und Malachit verwandelt hat, oder ob dieselbe gänzlich unverändert blieb (natürlich unter der Voraussetzung, dass nichts in Form löslicher Salze fortgeführt wurde,) so besitzen wir im physikalischen Sinne selbst nach der Reduction durch Wasserstoff keineswegs die eigentliche und ursprüngliche Legirung, sondern das obgenannte Gemenge. Wir haben vielmehr in dieser Beziehung die drei Zustände zu unterscheiden:

---

2) Auf die höchst geringen Mengen etwa frei werdenden Sauerstoff's von Zinnoxyd, Schwefel's und Arsen's von Kupfererzen, und etwas Chlor's (als CuCl), wenn solche überhaupt vorhanden, ist hiebe keine Rücksicht genommen.

1) Noch vorhandene Sn-reichere Legirung (*Ursprüngliche* Bronce weniger dem entzogenen Kupfer) und die Umwandlungsproducte Cu^2O und Malachit. Wir wollen dies bezeichnen durch [*Bronce* c + (Cu^2O + Malachit)]. Es ist der Zustand der Originalproben.
2) Das Gemenge der Bronce c mit dem bei der Reduction gebildeten Kupfer, was wir im Ganzen die *Bronce* b nennen wollen. So ist der physikalische Zustand der Proben *nach* dem Glühen.
3) Die *ursprüngliche Bronce* a, welche sich also von der Bronce b nur dadurch unterscheidet, dass sie das bei dieser mechanisch adhärirende Kupfer wirklich unten etwa eingetretener Contraction oder Dilatation aufgenommen hat.

Bei dem Glühen selbst erhielt ich folgende Resultate:
0,8332 grm der Probe A verloren = 0,0271 grm = 3,25 %.
2,1236 „ „ „ B „ = 0,0440 „ = 2,072 %.
also in der That B weniger als A, was mit den früheren Beobachtungen der geringeren Umwandlung übereinstimmt. In ihrem physikalischen Habitus zeigten die beiden Glührückstände von A und B keine bedeutenden Veränderungen gegen früher. Der Bruch von A besass ein hackig krystallinisches Gefüge, welches aber nicht von dem Kupfer herrührte, sondern dadurch verursacht wurde, dass die ehemaligen Cu^2O-Krystalle nun mit ziemlicher Beibehaltung ihrer Form in Cu-Krystalle übergegangen und dabei durch die Verringerung des Volums (welche ca 43 % beträgt) nach allen Richtungen geborsten waren. Unter dem Mikroskop erschien dies sehr gut. Die Farbe des Bruches war bedeutend heller nnd fast wie die bei B; der Glanz der Bruchfläche von A, offenbar von den Rudimenten der Krystallflächen bewirkt, sehr stark. Der Bruch von B war viel dichter als bei A, und mehr körnig-krystallinisch; seine Farbe noch mehr gelblich wie früher; sein Glanz matt gegen den von A. Die Geschmeidigkeit, unter dem Hammer geprüft, ist jetzt bei A grösser als bei B, indess doch weit geringer als die des reinen Kupfer's.

Am merklichsten ohne Zweifel muss die Reduction bei den Unterschieden der specifischen Gewichte werden, die sich dem Verlust entsprechend vergrössert haben.

Eine wiederholte Bestimmung ergab

bei Probe A für Bronce b = 9,029 bei 18°.
bei „ B „ Bronce b = 8,725 bei 18°.

Da wir demnach auf diesem Wege das specifische Gewicht weder von der uns eigentlich vorliegenden Bronce c noch von der ursprünglichen Bronce a finden können, so vereinigt sich das Streben nach Kenntniss dieser grössen mit der Bemühung, die Menge der beiden Umwandlungsproducte (Kupferoxydul und Malachit) zu bestimmen

Demgemäss suchen wir folgende bis jetzt *unbekannte* Grössen:

Gehalt der Originalprobe an Bronce c = x
„ „ an Cu^2O = y
„ „ an Malachit = z
Specifisches Gewicht der Bronce c = s.

Andrerseits besitzen wir durch das oben ausgeführte Verfahren nunmehr die *bekannten* Grössen:

Specif. G. der Originalprobe *vor* dem Glühen . . = S
„ „ *nach* „ . . = S_1
des Kupfer's . . . . = s_1
des Kupferoxydul . = s_2
des Malachit . . . . = s_3
Zur Reduction verwendete Menge an Substanz . . = A
Gesammtverlust beim Glühen in Wasserstoff . . . = V

Verlustcoëfficient des Kupferoxydul's . . . $\frac{O}{Cu^2O} = v_1$

„ „ Malachit's $\frac{O + HO + CO^2}{2\,CuOCO^2HO} = v_2$

Berücksichtigen wir nun noch, dass die Bronce b aus der Bronce c und dem angelagerten reducirten Kupfer besteht, und führen die Menge des letzteren als fünfte *Unbekannte* u ein, so lassen sich folgende 5 Gleichungen construiren:

$$x + y + z = A \quad \dots\dots \quad (1)$$

$$\frac{A}{\frac{x}{s} + \frac{y}{s_2} + \frac{z}{s_3}} = S\text{[3]} \quad \dots\dots \quad (2)$$

$$\frac{x + u}{\frac{x}{s} + \frac{u}{s_1}} = S_1 \quad \dots\dots \quad (3)$$

$$v_1 y + v_2 z = V \quad \dots\dots \quad (4)$$

$$y + z = V + u \quad \dots\dots \quad (5)$$

Aus ihnen folgt die Entwicklung:
(2) und (3) geben:

$$\frac{x}{s} = \frac{s_2 s_3 A - s_3 S y - s_2 S z}{s_2 s_3 S} = \frac{s_1 x + u(s_1 - S_1)}{s_1 S_1}$$

und diese die Gleichung der Form

$$\alpha x + \beta y + \gamma z + \delta u = \alpha \frac{S_1}{S} A \quad \dots\dots \quad (6)$$

worin die Coëfficienten folgendermaassen zusammengesetzt sind:

$$\alpha = s_1 s_2 s_3 S \qquad \gamma = s_1 s_2 S S_1$$

$$\beta = s_1 s_3 S S_1 \qquad \delta = s_2 s_3 S (s_1 - S_1)$$

Aus (6) und (1) erhält man

$$(\alpha - \beta) y + (\alpha - \gamma) z - \delta u = \alpha \left(1 - \frac{S_1}{S}\right) A \quad \dots \quad (7)$$

dann aus (7) und (5)

$$(\alpha - \beta - \delta) y + (\alpha - \gamma - \delta) z = \alpha \left(1 - \frac{S_1}{S}\right) A - \delta V \quad \dots \quad (8)$$

und endlich aus (8) und (4)

$$z = \frac{s_1 s_2 s_3 (S - S_1) v_1 A - [\alpha - \beta - \delta(1 - v_1)] V}{v_1(\alpha - \gamma - \delta) - v_2(\alpha - \beta - \delta)} \quad \dots \quad (9)$$

Ohne Weiteres ergibt sich dann aus (4)

$$y = \frac{V - v_2 z}{v_1} \quad \dots\dots \quad (10)$$

aus (1) x, aus (5) u, und somit aus (3)

3) Diese Gleichungen sind hier ohne Fehler anwendbar, da wir es mit rein mechanischen Mengungen zu thun haben.

$$s = \frac{s_1 S_1 x}{s_1 x + (s_1 - S_1)n} \quad \ldots \ldots (11)$$

Auf diese Weise also lassen sich sämmtliche gesuchte Grössen genau berechnen.

Wir haben jetzt diese Formeln zur numerischen Anwendung für unsere Proben A und B zu bringen. Es gilt hier zunächst eine genaue Feststellung der bekannten Werthe A, V, v_1, v_2, S, S_1, s_1, s_2, s_3. Setzen wir A = 100, in welchem Fall natürlich V den %-Verlust, und die für x, y, z gefundenen Zahlen die %-Werthe ausdrücken, so haben wir folgende *allgemeine Constanten.*

1) A = 100.

2) $v_1 = \frac{O}{Cu^2O}$ [4] $= 0,1121.$

3) $v_2 = \frac{O^2 + HO + CO^2}{CuOCO^2 + CuOHO} = 0,4259.$

4) s_1 = spec. Gewicht des geschmolzenen Kupfers = 8,9.
Diese Zahl ist das Mittel der Angaben von Berzelius, Herapath, Karsten, Marchand und Scheerer [5]), und stimmt genau mit derjenigen von Herapath.

5) s_2 = spec. Gewicht des krystallisirten Kupferoxyduls = 5,75
Aus den zwischen 5,3—6,093 schwankenden Angaben wähle ich die Zahl 5,75, weil die genaueste Bestimmung sehr reiner Krystalle von Royer und Dumas (bei 4° im Vacuum = 5,749) für die gewöhnliche Temperatur (15—20°) eine Zahl gibt, die fast völlig mit der von Karsten gefundenen = 5,75 übereinstimmt. [6])

6) s_3 = spec. Gewicht des Malachit = 3,83
Aus den zwischen 3,7 – 4,0 schwankenden Wer-

4) Die im ganzen Verlauf dieser Arbeit zu Grunde gelegten Mischungsgewichte sind: H = 1, O = 8, S = 16, C = 6, Cu = 31,68, Sn = 58, Fe = 28, Zn = 32,53, Ni = 29, Pb = 103,5, Al = 13,63.

5) Gmelin, Handbuch der Chemie (5. A.) III., 376.

6) Gmelin a. a. O. S 380.

then nehme ich statt des Mittels = 3,85 die Zahl 3,83, weil diese zugleich das spec. Gewicht der krystallisirten Kupferlasur gibt und somit, wenn von letzterer vielleicht Etwas an der Bronce vorhanden wäre, der von der Differenz der Dichtigkeiten herrührende Fehler eliminirt würde. Der Fehler durch Aenderung des v_2 bleibt natürlich.

Die für jede neue Untersuchung einer Probe veränderlichen Grössen sind: V, S und S_1. Ihre speciellen Werthe in die obigen Gleichungen eingesetzt, erhält man dann die gesuchten Werthe von x, y, z und s.

In unseren Fällen ergibt sich für

Probe A. $V = 3,25$; $S = 7,90$, b. 18°; $S_1 = 9,029$, b. 18°

$z = 2,27$; $y = 20,38$; $x = 77,35$;

mithin besteht dieselbe in 100 Theilen aus

77,35 der Bronce c
20,38 Kupferoxydul
2,27 Malachit

100,00.

Probe B. $V = 2,072$; $S = 8,0515$ b. 18°; $S_1 = 8,725$, b 18°

$z = 2,048$; $y = 10,702$; $x = 87,250$;

also hat sie die Zusammensetzung

87,250 der Bronce c
10,702 Kupferoxydul
2,048 Malachit
} = 100.

Die an verschiedenen Stellen des Vorhergehenden ausgesprochenen Vermuthungen sehen wir jetzt durch Zahlen belegt. Probe A enthält ca. $22\frac{1}{2}$ %, Probe B ca. 13 % Umwandlungsproducte; der Gehalt an Malachit weicht wenig von einander ab, und seine Menge ist nur $\frac{1}{9}-\frac{1}{5}$ von der des Kupferoxyduls, welches 20 % der Probe A, 11 % der Probe B ausmacht.

Das specifische Gewicht der ursprünglichen Bronce. (Bronce a.)

Aus der Gleichung (11) berechnet sich das specifische Gewicht s der

Bronce c bei Probe A = 9,062
„ c bei Probe B = 8,704

beide für 18°, da sich die Werthe für S, S_1, s_1, s_2, s_3, auf dieselbe Temperatur beziehen. Solche Zahlen würden wir demnach gefunden haben, falls wir die Proben von ihren Zersetzungsproducten zu reinigen im Stande gewesen.

Aus der ersten Zahl ergibt sich, weil sie grösser ist als das specif. Gewicht des Kupfers, dass die Bronce c in einem Contractionszustande sich befindet; in Folge dessen muss auch die Dichtigkeitszahl der Bronce b kleiner sein, indem diese aus einem Gemenge der Bronce c mit dem reducirten Cu besteht. Umgekehrt ist c der Probe B von geringerer Dichte als das Gemenge mit Cu in b.

Die *ursprüngliche* Bronce a ist nun ja Nichts andres als die Bronce b mit Berücksichtigung der Contraction oder Expansion bei der Aufnahme des in ihr enthaltenen freien Kupfer's. Da aber nach den Tabellen von Calvert und Johnson[7]) sowie von Mallet[8]) das specif. Gewicht der Kupfer-Zinn-Legirungen von dem Mengenverhältniss, wie es unsere späteren quantitativen Analysen für die unserigen ergeben, mit weiterer Zunahme des Kupfers wächst, so dürfen wir auch annehmen, dass das specif. Gewicht der *ursprünglichen* Bronce der Probe A grösser als 9,062, das der *ursprünglichen* Bronce der Probe B grösser als 8,704 gewesen sei. Bei der Bereitung der ersteren hat demgemäss eine starke Contraction stattgefunden; bei der letzteren dagegen nur dann, wenn ihre Dichtigkeit grösser als 8,725 war.

Chemische Untersuchung.

Qualitative Prüfung. Nach der gewönlich befolgten Methode vorgenommen, ergab dieselbe in der

---

7) Liebig und Kopp Jahresberichte 1859 S. 120.
8) Gmelin III, S. 452.

salpetersauren Lösung *mit Sicherheit* die Existenz von Kupfer, Zinn, Eisen, Alumium, Schwefel, Phosphor, von denen jedoch Eisen, Alumium und Schwefel in sehr geringer Menge, Phosphor nur als Spur (PO^5) gefunden wurden. Die Anwesenheit einer geringen Menge S zeigte sich auch beim Reduciren der Probe B durch Wasserstoff. Es setzte sich nämlich an dem einen Ende des Stückes ein schwarzer, schwach metallisch glänzender krystallinischer Anflug ab, der wahrscheinlich Cu^2S ist, während sich ein anderer Theil S als HS verflüchtigt haben mag, da die Flamme des austretenden Wasserstoffgases einen bläulich gefärbten Kegel enthielt. Darnach wäre in der Probe CuS gewesen, welches sich schon bei gelindem Glühen durch H in das nicht flüchtige und nach H. Rose nicht weiter zersetzbare Cu^2S verwandelt.[9])

As und Sb konnten selbst im Marsh'schen Apparat nicht nachgewiesen werden.

Mit grösserer oder geringerer Wahrscheinlichkeit sind in den Broncen noch vorhanden

Ni und Zn

Die von Cu, Fe und Al befreite, stark ammoniakalische Flüssigkeit gab nämlich bei einiger Concentration mit H^4NS unter Dunkelfärbung der Lösung einen schwachen *schwarzen* Niederschlag, der beim weiteren Behandeln allerdings einen geringen Ni-Gehalt (durch Ferrocyankalium), aber zugleich einen noch deutlich nachweisbaren Gehalt an Fe offenbarte. Zn konnte in diesem Niederschlage nicht dargethan werden, allein ein sehr schwacher, gelblicher Beschlag bei der Prüfung auf der Kohle vor dem Löthrohr ist wohl auf dieses Metall zu deuten.

Der Rückstand von der salpetersauren Lösung enthielt nur Zinnoxyd SnO^2 mit etwas Cu.

Die in den Proben A und B also gefundenen Substanzen sind:

---

9) Gmelin III. 395 und 397.

Cu, Sn, Fe, Ni, (Zn), S, Al, P.

von denen unzweifelhaft

Cu, Sn, Fe, Ni, (Zn), S

als Bestandtheile der eigentlichen Bronce zu betrachten sind, während

Al, P, und vielleicht ein Theil des S

aus den die Fragmente umgebenden Knochen, Asche oder dem übrigen Erdboden entnommen sind.

Quantitative Analyse. Dieselbe ist ebenfalls nur nach bereits bekannten Methoden ausgeführt worden. Leider hatte sich durch die verschiedenen Operationen, denen die mir übergebenen Stücke unterzogen wurden, ehe ich sie zur quantitativen Analyse verwandte, die Menge der Substanz, namentlich von Probe B, so verringert, dass nur an der Probe A eine Bestimmung sämmtlicher durch die qualitative Analyse nachgewiesenen Körper möglich war. Später, als mir mehr Substanz geboten wurde, reichte die Zeit nicht mehr hin, um die Analyse noch in diese Arbeit aufnehmen zu können. Ueberdies aber werde ich später nachweisen, dass überhaupt eine genaue quantitative Untersuchung alter Broncen durchaus keinen Werth für die etwa zu ziehenden Folgerungen besitzt.

Die Untersuchung der Probe A wurde mit einem nicht vorher reducirten Stücke vorgenommen. Das SnO^2, welches beim Auflösen der Probe in NO^5 zurückblieb, wurde direkt, ohne Berücksichtigung der geringen Beimengung von CuO, auf Sn berechnet. In der NO^5-Lösung wurde das Cu als CuS gefällt und dann als CuO bestimmt, wobei der durch Zersetzen des CuS ausgeschiedene S, um ihn ganz von Cu zu befreien, mit $NaONO^5$ geschmolzen und die wässrige Lösung des $CuOSO^3$ zu der Hauptflüssigkeit gethan würde. Das Filtrat vom CuS gab, mit einem grossen Ueberschuss von H^3N versetzt, Fe^2O^3 und Al^2O^3, welche zusammen gewogen und nur auf Fe berechnet wurden, so dass die erhaltene Menge jedenfalls etwas zu gross ist. Hiebei zeigte sich, wie nothwendig es ist, eine Lösung, aus welcher geringe Mengen Fe^2O^3 durch H^3N ausgefällt

werden sollen, vorher zu concentriren und stark mit H^3N gesättigt lange zu kochen. Geschah dies nicht, so war im Filtrat noch Fe nachweisbar. Das Ni mit der Spur Zn wurde mit H^4NS gefällt, das Schwefelmetall in Oxyd verwandelt und so bestimmt. Es zeigte dasselbe jedoch immer noch einen Fe-Gehalt, und die gefundene Gewichtsmenge Ni ist deshalb ebenfalls zu gross. An SO^3 enthielt die Lösung nur Spuren, welche nicht weiter berücksichtigt wurden. Der schliesslich sich ergebende Verlust fällt demnach auf den Gehalt der Proben an gebundenem Wasser, CO^2, und O theils des Malachits theils des Kupferoxydul's.

Die Analyse der Probe B beschränkt sich auf das Verhältniss des Cu zum Sn. Sie wurde an einem bereits reducirten Stücke vorgenommen, so dass wir nur dem Verlust an nicht bestimmtem Fe, Ni etc. begegnen. Der Nachweis des Sn wie des Cu geschah ganz wie bei der Analyse No. 1.

Die Resultate dieser Analysen sind nun folgende:

Analyse No. 1. Probe A.

Auf 100 angewandte Substanz.

Sn	= 9,68	
Cu	= 87,76	
Fe, Al	= 0,39	also Verlust = 1,9 %
Ni, Fe	= 0,27	
	98,10	

Bei den oben angeführten Reductionsversuchen fanden wir dagegen den Verlust der Probe A = 3,25 %.

Diese Differenz erklärt sich aus verschiedenen Gründen. Erstens sind, wie bereits bemerkt, die Zahlen für Fe und Ni zu gross in Rechnung gesetzt; ferner ist der unvermeidliche Versuchsfehler zu berücksichtigen; und endlich haben wir ja bereits oben nachgewiesen, wie ausserordentlich die Menge der Umwandlungsproducte an verschiedenen Theilen derselben Probe von einander abweicht, so dass das untersuchte Stück ein solches mit

verhältnissmässig geringer Umwandlung gewesen zu sein scheint.

Berechnen wir obige Zahlen auf die eigentliche Bronce = 100, so erhalten wir die Zusammensetzung der *ursprünglichen* Bronce a:

$$
\begin{array}{lcr}
Sn & = & 9,88 \\
Cu & = & 89,44 \\
\left.\begin{array}{l} Fe \\ Al \end{array}\right\} & = & 0,40 \\
\left.\begin{array}{l} Ni \\ Fe \end{array}\right\} & = & 0,28 \\
\hline
 & & 100,00.
\end{array}
$$

Es ist hierbei stillschweigend vorausgesetzt, dass von den constituirenden Metallen der *ursprünglichen* Bronce Nichts abhanden gekommen, also z. B. durch die Gewässer des Erdbodens in Form löslicher Salze fortgeführt ist, sondern dieselben nur ihre Zustandsform theilweise änderten, indem das Kupfer in oxydische Salze überging.

Vernachlässigen wir die übrigen unwesentlichen Beimengungen der Bronce, so bekommen wir das Mengenverhältniss.

$$
\begin{array}{lcr}
Sn & = & 9,96 \\
Cu & = & 90,04 \\
\hline
 & & 100,00
\end{array}
$$

oder einfacher 9 Cu : 1 Sn, welches ziemlich dem Atomenverhältniss $Cu^{17}Sn$ entspricht.

Daraus berechnet sich ein Specif. Gewicht der *ursprünglichen* Bronce = 8,7.[10]) Vergleichen wir dies mit dem früher annähernd berechneten Werth, welchen diese Bronce gehabt haben muss, und der grösser als 9,062 ist, so sehen wir die starke Contraction, die bei ihrer Bereitung eingetreten ist.

10) Das specif. Gewicht des Sn für 15—20° angenommen = 7,29.

Analyse No. 2. Probe B.

Auf 100 angewandte Substanz:

Sn	=	17,15
Cu	=	82,02
Verlust, Fe, Al, Ni	=	0,83
		100,00.

Dies auf *eigentliche Bronce* berechnet, gibt

Sn	=	17,29
Cu	=	82,71
		100,00

oder ungefähr $4\frac{3}{4}$ Cu : 1 Sn., oder etwa Cu^9Sn.

Das diesem Verhältniss entsprechende, ohne Rücksicht auf Contraction oder Expansion berechnete, specifische Gewicht wäre 8,57. Mit dem entsprechenden obigen Werthe verglichen, der das specifische Gewicht der *ursprünglichen* Bronce von B grösser als 8,704 gab, erhellt, dass auch bei ihrer Darstellung eine Contraction stattgefunden habe.

Ein Rückblick auf die Mischungsverhältnisse der beiden Proben zeigt sogleich die auffallende Differenz ihrer Zusammensetzung. Es enthält die Bronce der

Probe A		Probe B	
Sn =	9,96	Sn =	17,29
Cu =	90,04	Cu =	82,71.

Von rein chemischem Standpuncte aus können wir diesen Unterschied nicht gut durch eine verschieden starke Zersetzung und Fortführung der Zersetzungsproducte erklären, da ja beide Proben sich unter völlig gleichen Verhältnissen im Erdboden befanden. Vielmehr müssen wir eine ursprüngliche Differenz von fast gleicher Grösse voraussetzen, die entweder in dem Ursprung des Materiales, oder in der Bereitungsweise dieser Broncen ihren Grund hat. Wie sehr z. B. dieses letztere möglich ist, haben wir noch heutigen Tages häufig zu beobachten die Gelegenheit, indem bei grösseren Bronce-

Güssen die ursprüngliche Legirung meist in 2 Legirungen, eine Cu-reichere und eine Sn-reichere, zerfällt. Aus diesen und anderen Thatsachen werde ich später, wie ich glaube mit Recht, den Schluss ziehen, dass uns die quantitativen Verhältnisse einer Bronce durchaus keinen sicheren Anhaltepunct für antiquarische Folgerungen geben.

Der Zweifel, ob überhaupt auf dem bisher betretenen Wege der Untersuchung alter Broncen wesentliche Errungenschaften für die Alterthumskunde zu erwarten seien, hat mich im Verlaufe auch zu einer gründlichen Kritik der bestehenden Ansichten über den Ursprung der an solchen Metallgegenständen beobachteten Zersetzungsproducte geführt. Da diese Frage eine rein chemische ist und die oben mitgetheilte ausführliche Prüfung der vorliegenden Stücke in dieser Beziehung interessante Resultate ergibt, so knüpfe ich an die chemische Untersuchung der keltischen Broncen von Bordesholm nun allgemeinere

2.

Bemerkungen über Vorkommen und Bildung der an antiken Broncen beobachteten Zersetzungsproducte.

Besteht hierüber denn noch eine Frage? Oder ist nicht vielmehr die Antwort auf dieselbe schon längst und in endgültigem Entscheide gegeben? Wenn wir auf die jüngere Literatur allein Rücksicht nehmen, so scheint dies allerdings der Fall zu sein; der Rückblick dagegen auf die früheren Arbeiten wird uns zeigen, dass ehemals die Ansichten hierüber ziemlich weit auseinander gingen,

und eine Prüfung dieser wird dann, wie ich hoffe, darthun, dass sich der heute gültigen Anschauung keineswegs ungegründete, unwesentliche Einwürfe und Thatsachen entgegenstellen.

Das erste Fundament für diese Betrachtung ist nun die genaue Angabe aller an solchen Broncen beobachteten Körper, wobei natürlich eine Ausdehnung auch auf die griechischen und römischen Bronce-Alterthümer stattfinden muss.

Ich erstrebe zugleich eine gewisse Vollständigkeit der bekannten Thatsachen, weil ich zukünftigen Forschern auf diesem Gebiete die wenig anziehende Arbeit solcher Bücherlese erleichtern möchte.

Das Vorkommen.

Malachit. Der grüne Ueberzug über alte, in der Erde längere Zeit vergraben gewesene Broncen und überhaupt Cu-haltige Metallgegenstände, ist ein so ständiger Begleiter derselben, dass seine erste Beobachtung mit dem ersten Funde dieser Art zusammenfällt. Kunstkenner schätzen nach ihm die Echtheit und den Werth der Alterthümer, und geben ihm deshalb den Namen: *edler* Kupferrost (Aerugo nobilis) oder, weil er die Gegenstände schaalenartig umhüllt, Patina (lat. = Schaale, Kruste). Der Chemiker dagegen erkennt ihn alsbald für *Malachit* oder wasserhaltiges bas. Kohlens. Kupferoxyd ($CuOCO^2 + CuOHO$). In der Regel überzieht der Malachit den Gegenstand in seiner *dichten* erdigen Varietät entweder so, dass er ganz fest an ihm haftet und bis in die Poren der Substanz dringt, oder so, dass er in Schaalen sich von der Oberfläche loslösen lässt.[11])

---

11) Nöggerath in Schweigger's Jahrbuch der Chemie u. Physik XIII, 130
Reuss in Leonhard und Bronn, Neues Jahrb. f. Mineralogie 1860, S. 814.

Bisweilen lassen sich verschiedene Schichten von Malachit über einander unterscheiden, die auch abweichende Structur zeigen; die unterste nämlich eine *dichte erdige*, die oberen *faserige* oder *krystallinische*.

Reuss z. B. beobachtete eine untere Lage von erdigem dichtem, eine obere Lage von krystallinischem Malachit, welche letztere stärker als jene zu sein pflegte, und bis zu 1 Linie dick gefunden wurde.

Derselbe nahm auch eigenthümlich knollige Excrescenzen von dichtem Malachit (meist mit der später zu besprechenden Kupferlasur gemengt) wahr, die, festverbunden mit der ersten Schicht, bald flache, bald bis zu 3 Linien hohe unregelmässige Knoten bildeten.

Kugelige Aggregate von Malachit fanden wir oben (S. 3) in den Höhlungen unserer Bronce-Ringe hie und da zerstreut vor; eigentliche Krysalle von Malachit wurden dagegen mit Ausnahme weniger Fälle [12]) nicht weiter beobachtet. Da sich in der Natur der Malachit nur sehr selten krystallisirt findet, so kann man sich nicht wundern, ihm unter Verhältnissen genannter Art ebenfalls selten zu begegnen.

Kupferlasur. Immerhin auffallend, aber Thatsache, ist das weit weniger häufige Auftreten eines andern bas. kohlensauren Kupferoxyds, der Kupferlasur = 2 $(CuOCO^2)$ + CuOHO, obwohl es also sich seiner Constitution nach so eng an den Malachit anschliesst.

Die erste Notiz hierüber ist wohl die von *Demeste*, der Kupferlasur zusammen mit Kupferoxydul und Malachit in einer alten, 1777 zu Lyon ausgegrabenen, Bronce beobachtete. [13]) Ihm folgten spätere Wahrnehmungen unter Anderen von *Becquerel* [14]), welcher es krystallisirt

---

12) De Morveau in Schweigger a. a. O. S. 133. Becquerel in Annales de Chimie et Physique LI. 107.

13) Nöggerath a. a. O. S. 133.

14) Becquerel a. a. O. S. 107.

antraf, und neuerdings von *Reuss* [15]), welcher es theils in Wechsellagerung mit dichtem und krystallinischem Malachit, theils mit ersterem zusammen in den oben erwähnten eigenthümlichen Knollen auffand.

Kupferoxyd = CuO. Eben so merkwürdig erscheint das seltene Auftreten des Kupferoxyds, weil auch dieses wieder in engster Beziehung zu den oben genannten CuO-Salzen steht. Wenn auch leider die Zahl der genauen Prüfungen alter Bronce-Gegenstände auf ihre sämmtlichen Beimengungen sehr gering ist, so finden sich doch selbst unter den gemachten Angaben (so weit mir die Literatur zugänglich war) nur sehr wenige, welche direct die Auffindung von CuO aussprechen. Die erste von *Vauquelin* [16]) ist nicht einmal zuverlässig; *J. Davy* [17]) beobachtete es im Gemenge mit Cu^2O als braune Flecken auf alten Münzen; und *Reuss* [18]), der desselben erwähnt, spricht ebenfalls nicht mit absoluter Gewissheit.

Kupferoxydul = Cu^2O. Weit ausgebreiteter findet sich dagegen die niedrigere Oxydationsstufe des Cu, das Cu^2O. Seine Existenz ist deshalb schon lange bekannt, und es finden sich über dasselbe die verschiedensten Beobachtungen verzeichnet. Zumeist erscheint es in krystallinischer Form und zwar in mikroskopischen, aber wohlausgebildeten Krystallen der Formen des Octaëders (111), des Cubooctaëders (111) (100), der Combination des Rhombendekaëders (110) und Hexaëders (100), mit glas- bis demantglänzenden Flächen, und von kaum durchscheinend braunem bis völlig lichtem, prächtig rubin-karmin- oder cochenillerothem Habitus. Die lichteren, besseren Krystallisationen finden sich meist im Innern der Gegenstände, und zwar in Höhlungen der Masse, deren

---

15) Reuss a. a. O. S. 815.

16) Vauquelin in Schweigger a. a. O. S. 135.

17) J. Davy in Frorieps Notizen XIII. S. 184.

18) Reuss a. a. O. S. 813.

Wände sie bekleiden[19]; nur selten als Ueberzug über das Metall,[20]) und unmittelbar unter der Malachit-Kruste,[21]) in welcher Weise dagegen öfter das weniger gut krystallisirte und das derb-krystallinische bis erdig-ziegelrothe Cu^2O auftritt [22]), so dass Einige gar keine deutlichen Krystalle von Cu^2O wahrgenommen haben wollen.[23])

Auch unsere Bronce-Ringe zeigen ähnliche Erscheinungen, wie oben (S. 2 ff.) beschrieben wurde: in inneren Höhlungen sehr schöne Krystallisation, an der äusseren Wandung davon nichts bemerkbar.

Indessen weder die eine noch die andere Form des Cu^2O kann — und das ist für unsere späteren Betrachtungen ein wichtiger Umstand — als ein unentbehrlicher, stetiger Begleiter alter Broncen gelten. *Reuss*, der in neuerer Zeit eine „bedeutende" Anzahl solcher Gegenstände mit einer leider ungewöhnlich zu nennenden Gründlichkeit untersucht und in der mehrfach citirten Abhandlung trefflich beschrieben hat, führt an, dass er „nur ausnahmsweise, an *wenigen* Stücken und Stellen, die Bronce zunächst von erdigem Cu^2O bedeckt" gefunden habe. Da er nun ausserdem nur einen einzelnen Gegenstand namhaft macht, an dem er bei starker Vergrösserung deutlichere Spuren von krystallisirtem Cu^2O in Octaëdern wahrnahm, so lässt sich daraus schliessen, dass er an der Mehrzahl der andern Broncen weder erdiges noch krystallisirtes Rothkupfererz beobachtete.

---

19) So beobachteten dasselbe z. B. Sage (Schweigger XIII. 132), Romé de l'Isle (Cristall, III. 333), Demeste und de Morveau (Schweigger S. 132.), Pansner (Ibid 134), J Davy (a. a. O. S. 181.), Reuss (a. a. O. S. 814.)

20) Thompson (Schweigger XIII, 136) Gegenstände v. Torre del Greco.

21) Becquerel a. a. O. S. 106.

22) Nöggerath a. a. O. S. 130. Reuss a. a, O. S. 813.

23) Hünefeld und Picht, Rügens metallische Denkmäler, vorzugsweise chemisch bearbeitet. Leipzig 1827. 8°. S. 9, 15, 16, 41.

So unnöthig auch eine solche Gründlichkeit hier noch erscheinen mag; später werden wir sehen, dass alle diese kleinen Thatsachen, je häufiger festgestellt, desto wichtigere Incidenzpuncte für Folgerungen chemischen und antiquarischen Inhaltes werden.

Uebrige Beimengungen. Die nun noch weiter aufzuführenden Beimengungen alter Broncen sind meist localer, von der Beschaffenheit jener speciell abhängender Natur. So wird z. B. mehrfach in dem Malachit oder in weissen Stellen des Ueberzugs SnO^2 nachgewiesen, welches offenbar durch Oxydation aus dem Sn der Bronce entstand, sei es, weil die ursprünglichen Legirungen, als sehr *Sn-reich*, einen Theil dieses Metalles leichter abgaben[24]), sei es, weil sie unter besonderen Verhältnissen sich befunden hatten (z. B. Davy's Helm, der im Meerwasser gelegen), sei es endlich durch ein gewisses Mitfortreissen bei der Bildung des Malachits, in welchem Fall es gemengt mit diesem erscheint *(Reuss)*.

Aus den letzten zwei Ursachen könnte auch das Auftreten von Ag an der Oberfläche von Broncen erklärt werden, wie es z. B. von *Thompson*[25]) an später ausgegrabenen Gegenständen des im Jahr 1794 durch einen Lavastrom bedeckten Torre del Greco in Form von Octaëdern (ist deshalb wohl mit AgS verwechselt?), und von *Reuss*[26]) in keltischen Broncen Böhmen's als Gemengtheil des Malachits, ohne mit Sicherheit seine Zustandsform in diesem letzteren angeben zu können, nachgewiesen wurde.

Oktaëdrisch krystallisirtes Fe (wohl Magneteisen!) Fe^2O^3 (Eisenglanz), $FeOCO^2$ (Spatheisen), $FeOSO^3$, PbO, Pb^3O^4, PbS, ZnS, Krystallis. Zn und dergleichen Zersetzungsproducte der ehemaligen Metalllegirungen, wie

---

24) J. Davy a. a. O. S. 181 mit 18,5 % Sn. Hünefeld a. a. O. S. 12, 15, 41 mit ca 15 % Sn.

25) Thompson in Schweigger a. a. O. S. 136.

26) Reuss a. a. O. S. 814.

sie *Thompson* neben Cu^2O, Malachit etc. an den genannten Geräthen (besonders an messingenen) beobachtete, sind offenbar zu sehr durch die ausnahmsweisen Verhältnisse bedingt; und brauner Eisenocker (Fe^2O^3), den *Reuss* in kleinen Höhlungen des Azurits und Malachits fand, zu selten in so sichtbaren Mengen vorhanden, als dass man sie häufiger und unter den gewöhnlichen Umständen anzutreffen erwarten darf.

Kupferkrystalle. Besonders nachdrücklicher Erwähnung bedarf indess noch eine Reihe von Beobachtungen, die sich auf das Vorhandensein *krystallisirten gediegenen Cu's* an den Broncen bezieht.

Thompson[27]) sah an einem messingenen Leuchter und an einem gleichen Ringe neben den oben genannten Substanzen „*sehr schöne hochrothe Würfel von Cu,*“ so dass sich das Messing in seine zwei wesentlichen Bestandtheile getrennt zu haben scheint.

J. Davy[28]) beobachtete an dem mehrfach genannten Helm von Corfu, vermischt mit Cu^2O-Krystallen, oktaëdrische Krystalle von gediegenem Cu.

Hünefeld und *Picht*[29]) behaupten sogar, einen Causalnexus zwischen dem krystallin. Cu^2O und dem krystallisirten Cu beobachtet zu haben, so dass nur beide zusammenvorkommen, in Folge dessen sie die Möglichkeit einer Verwechselung von Cu^2O-Krystallen mit solchen Cu-Krystallen, die sich später oxydulirt hätten, wahrscheinlich machen wollen.

Die von ihnen wahrgenommenen kubischen, bisweilen octaëdrischen Cu-Krystalle, sassen theils in der Legirung noch fest, theils waren sie in dem Cu^2O zerstreut.

---

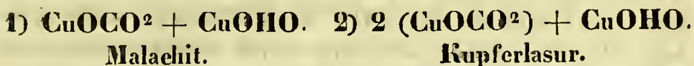
27) Thompson a. a. O. S. 136.

28) J. Davy a. a. O. S. 184.

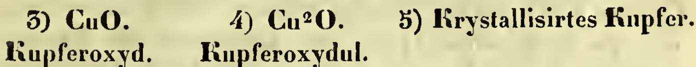
29) Hünefeld und Picht a. a. O. S. 41.

Die Bildungsweise.

Die Hauptbeimengungen antiker Broneen, deren Ursprung und Bildungsweise nachzuweisen nunmehr bevorsteht, sind also nach dem Vorstehenden:



1) $CuOCO^2 + CuOHO$. 2) 2 $(CuOCO^2) + CuOHO$.
Malachit. Kupferlasur.



3) CuO. 4) Cu^2O. 5) Krystallisirtes Kupfer.
Kupferoxyd. Kupferoxydul.

In früherer Zeit mischte sich auch in die vorliegende Frage ein Streit, der damals alle Gemüther bewegte: der Kampf des Vulkanismus und Neptunismus. Während *Nöggerath* [30]) Verfechter des letzteren war, suchten *Hünefeld* und *Picht* [31]) wenigstens theilweise noch eine Mitwirkung höherer Temperaturen (z. B. in der ehemaligen Benutzung der Geräthschaften) festzuhalten. Heut' zu Tage trübt die Parteilichkeit eines Streites nicht mehr die Objectivität der Forscher. Der Fortschritt der Wissenschaft hat seitdem vielfältig bewiesen, dass keines der beiden Agentien je erwarten darf, die Alleinherrschaft zu erringen.

In unserer vorliegenden Frage hat nun die ehemals neptunistische Ansicht durchdringende Geltung erlangt, so dass von den neueren Autoren die folgende einfache Erklärung des Ursprungs und der Bildungsweise der obigen Körper als gültige angenommen wird:

> „Aus dem Cu der ursprünglichen Bronce wird, da sie seit langer Zeit im Erdboden liegen, also der Einwirkung der O- und CO^2-haltigen Tagewasser ausgesetzt sind, durch allmählige Oxydation erst Cu^2O gebildet, welches sich dann weiter in Kupferlasur und endlich in Malachit umwandelt.“

Das CuO, das hiernach nicht berücksichtigt ist, wäre dann unzweifelhaft die weitere Oxydation des Cu^2O, d. h.

30) Nöggerath a. a. O. S, 135.

31) Hünefeld und Picht S. 42.

die zweite Phase des Umwandlungsprocesses, der sich die Bildung von Kupferlasur und Malachit als dritte und vierte anreihen würde. Das Vorkommen der Cu-Krystalle würde ferner auf die anfangs auch von *Hünefeld* und *Picht* angenommene Weise, nämlich durch Reduction des Cu^2O mittelst der CO^2 des Erdbodens, nach Analogie der Zersetzung desselben durch stärkere Säuren in Cu und CuO, erklärt werden müssen, eine Umwandlung, wie sie z. B. *Bischof*[32]) zur Erklärung der Pseudomorphosen von Brauneisenstein nach Roth-Kupfererz, welche in der Regel einen Kern von gediegenem Kupfer zeigen, annimmt.

Wie bewährt sich nun diese Erklärung einer Bildung sämmtlicher obiger Körper auf dem Wege einer langsamen Oxydation vermittelst der im Erdboden befindlichen CO^2-haltigen Wasser bei einer Prüfung ihres eigenen Inhaltes sowohl, als auch besonders im Lichte unserer heutigen, so vielfach erweiterten Kenntnisse?

Für die Bildung der beiden basischen Kupferoxyd-Carbonate ist die obige Theorie im Allgemeinen so unzweifelhaft richtig, dass darüber kein Wort mehr verloren werden kann. Welcher Körper aber das Material für dieselben lieferte, ob das Cu^2O oder das metallische Cu selbst, werden wir später untersuchen. — Unsere Prüfung beschränke sich daher auf den Ursprung und die Bildungsweise des Cu^2O, CuO und der Cu-Krystalle, vornämlich aber des erstgenannten Körpers.

Schon früher hat sich von anderer als rein vulkanistischer Seite ein Zweifel gegen die Zulässigkeit der obigen Erklärung erhoben. Er war zunächst im richtigsten Gefühl gegen die Vorstellbarkeit einer Bildung der Cu^2O-Krystalle durch höchst langsamen Zutritt von O zum Cu unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen gerichtet. Aber konnte wohl andererseits eine neue an die Stelle jener zu setzende Deutung der wissen-

---

32) Bischof Lehrbuch der chem. u. physikal. Geologie II. S. 1339 u. 2047.

schaftlichen Forderung genügen, wenn sie wie diejenige *J. Davy's* [33]) lautet? „Da die Substanz, von welcher diese krystallinischen Zusammensetzungen herrühren, unmöglich sich in Auflösung befunden hatte, so muss die Entstehung der Krystalle einer innigen Bewegung der Massentheilchen der Substanz, bewirkt durch den Einfluss chemischer Affinität, electro-chemischer Anziehung und Aggregationsanziehung zugeschrieben werden." Es ist, wie gesagt, einerseits die Schwierigkeit, sich eine Krystallbildung auf jene Weise, d. h. in starrem Zustande unter gleichzeitiger chemischer Umwandlung, als andererseits der Mangel an analogen Erscheinungen, welche einer Entstehung genannter Krystalle, und mithin des Cu^2O überhaupt, auf dem Wege einer langsamen Oxydation hinderlich scheinen. Denn, wenn auch die früher allgemein gültige Anschauung, eine Krystallbildung könne nur zugleich mit einer Aggregatsänderung (Sublimation, Erstarren, Lösung) oder in wenigen, seltenen Fällen durch eine Molecularbewegung im Innern eines Körpers, aber ohne Zutritt *neuer* Stoffe (z. B. Uebergang des amorphen S in krystallinischen), vor sich gehen, — wenn auch diese Anschauung nach den glänzenden Untersuchungen eines *Ebelmen, Debray, Saint Claire-Deville, Troost, Daubrée, Kuhlmann* sehr verallgemeinert werden muss, so bleiben dennoch als die Bedingungen zur Krystallisation eine derartige Auflockerung des Cohäsionszustandes, dass die Molekule sich gewissermaassen völlig neu zu gruppiren vermögen, und als Mittel hierzu vor Allem hohe Temperatur, entweder allein, oder zugleich mit Berührung eines Gasgemenges und unter höherem Druck, Bildung flüchtiger und wieder zersetzbarer Verbindungen, oder die Auflockerung durch chemische Zersetzung, bestehen; — kurzum alles Verhältnisse, wie sie im vorliegenden Falle, der Theorie zufolge, niemals obgewaltet hätten. Beispiele dagegen für eine Krytallbildung unter

---

33) J. Davy a. a. O. S. 181.

den gleichen Verhältnissen mit den unseren, nämlich bei einfacher Anlagerung eines gasförmigen Körpers an einen festen, scheinen überhaupt nicht weiter zu existiren, indem *Bischof* zum Belege solcher Erscheinung gerade wieder die Cu^2O-Krystalle an alten Broncen anführt.[34)]

Vergleichen wir aber noch weiter die bisherige Erklärungsweise mit den Thatsachen. Genügt diese, z. B. betreffs der Bildung der Carbonate aus dem Cu^2O? Aus dem Cu^2O kann nur auf zweierlei Weise das Carbonat sich bilden, einmal, indem das Cu^2O zu CuO und dieses dann zu Carbonat wird; zweitens, indem das Cu^2O sich direkt mit der CO^2 und HO vereinigt. Da in letzterem Falle unzweifelhaft eine bereits erwähnte Zersetzung des Cu^2O durch die CO^2 in Cu und CuO eintritt, was auch z. B. Weinsäure und Citronensäure bewirken, und diese Zersetzung unter Beibehaltung der Form der Cu^2O-Krystalle vor sich gehen wird, ganz wie wir es an unseren Proben beim Behandeln mit NO^5 wahrnahmen, — so wird das Vorkommen dieser Cu-Krystalle zu einer Bedingung für die Annahme der zweiten Entstehungsweise der Carbonate. Mit der ersten ist das Auftreten von CuO gleich wechselseitig verknüpft. Thatsächlich dagegen werden CuO-, wie Cu-Krystalle nur höchst selten an den Broncen beobachtet, während doch streng genommen eines von beiden an *jedem* Fragmente vorkommen müsste, welches schon Malachit aufweist; es erhellt somit, dass die Bildung der Carbonate in den *gewöhnlichen* Fällen *nicht* durch Oxydation oder durch Zersetzung des Cu^2O stattgefunden hat. Umgekehrt kann also auch das Cu^2O *nicht* eine *nothwendige* Phase in dem Bildungsprocesse der Carbonate aus dem Metalle sein; die Bildung beider steht in gar keinem wechselseitigen Zusammenhang.

Mit diesem Schlusse stimmen nun sowohl die Thatsache, dass in Drusenräumen, die dicht mit Cu^2O-Krystallen angefüllt sind, sich oft nicht die geringste Menge

---

34) Bischof a. a. O. II, 227.

Malachit vorfindet, wie dies unsere Proben A und B so schön zeigten, als auch ein Blick auf das oben geschilderte Vorkommen der beiden Substanzen überhaupt, und endlich besonders die Beobachtungen von *Reuss* über die direkte Bildung des Malachits aus dem Metall.[35] (vgl. S. 13.) Auch die oben mit Zahlen nachgewiesene Erscheinung an unseren Proben, dass der Gehalt an Cu^2O beträchtlich schwankt, der Gehalt an Malachit dagegen fast constant ist, spricht, da beide Proben sich unter gleichen äusseren Verhältnissen befanden, unwiderleglich für einen von einander unabhängigen, verschiedenen Ursprung der beiden Körper.

Sobald aber das Cu^2O nicht mehr als *nothwendiges* Zwischenglied im Oxydationsprocesse zu betrachten ist, alsobald erwecken die übrigen einer Oxydationstheorie entgegenstehenden Schwierigkeiten eine ganz *neue* Frage. Diese Frage ist einfach die, ob nicht ein anderer Bildungsprocess für das Cu^2O anzunehmen sei, als der einer Oxydation durch die im Erdboden vorhandenen Tagewasser.

Es ist das Nächstliegende, sich nach Beispielen sonst bekannt gewordener Entstehungsweisen dieses Körpers umzusehen, und dies veranlasst uns, in die Gebiete der Chemie und Mineralogie tiefer einzudringen. Es handelt sich darum, aus jener Wissenschaft die Kenntniss der bis jetzt erforschten Verhältnisse zu entnehmen, unter denen überhaupt das Cu^2O sich zu bilden vermag, und welche zugleich den unsrigen am ähnlichsten sind. Die Mineralogie und im engeren Sinne die Mineralogenese muss uns dann zeigen, auf welchem von den verschiedenen Wegen die Bildung desselben Körpers in der Natur am *wahrscheinlichsten* stattgefunden habe. So werden wir aus diesen beiden Wissenschaften Anhaltspuncte genug für die Entscheidung erlangen, ob die obige Anschauung einer *Oxydation* beizubehalten sei oder *nicht*, und *welche neue Erklärung* an *deren Stelle* gesetzt werden *muss*.

---

35) Reuss a. a. O. 816.

Das Ergebniss der *im chemischen Laboratorium* über die Bildung des Cu^2O gemachten Beobachtungen ist nun die Thatsache, dass in den weitaus meisten Fällen unter den gewöhnlichen oder wenig veränderten Verhältnissen das Cu^2O auf dem Wege der *Reduction* entsteht. Allgemein bekannt sind in dieser Beziehung die Reductionen durch organische Materien, z. B. Zucker (*Fehling*'sche Probe) und die Methoden von *Fuchs* und *Levol* zur Bestimmung des Cu in CuO-Salzen; zwei Fälle, welche eine so leichte Umwandlung des CuO in Cu^2O constatiren, dass sie die Anwendung für die quantitative Analyse gestatten. Auch krystallisirt kann man das Cu^2O durch Reduction erhalten, wie uns *Becquerel* und *Mallet* gezeigt haben. *Becquerel* beobachtete in einer luftdicht verschlossenen Röhre, in der sich $CuONO^5$, CuO und blankes Cu befanden, nach einigen Monaten (ob unter Anwendung höherer Temperatur?) würfelförmige Krystalle von Cu^2O, und später erhielt er auf andere Weise dasselbe in Octaëdern.[36]) *Mallet* bestätigte diese Bildungsart, indem er an Cu-Spähnen, die in eine Lösung von $CuONO^5$ mit darüber stehendem HO tauchten, mikroskopische Krystalle von Cu und Cu^2O wahrnahm.[37]) Auch ich glaube, eine Bestätigung dieser Beobachtungen über die Reducirbarkeit des Cu aus Lösungen durch Cu an dem S. 3 erwähnten mit HCl behandelten Bronce-Stücke wahrgenommen zu haben. Daselbst zeigten sich nämlich sowohl an der Oberfläche wie im Innern Poren mit überraschend frischem, matallglänzendem Ueberzug krystallinischen Kupfers, welcher auf dem Querschnitte stellenweise durch eine sehr dünne Lage Zinnoxyd von der übrigen Metallmasse getrennt wurde. Lässt schon

---

36) Becquerel, Handwörterbuch der Chemie IV. 734. Liebig u Kopp, Jahresbericht 1857, S. 2.

37) Mallet, Liebig und Kopp Jahresbericht 1860, S. 191.

der äussere Habitus des Kupfers auf eine Neubildung schliessen, so kann man diesen letzten Umstand einzig durch eine solche verständlich machen.

Die Erklärung für diese Vorgänge, bei welchen doch sicher keine Oxydation anzunehmen ist, dürfte allerdings nicht so leicht zu geben sein. Vielleicht lässt sich dieselbe so denken. Das nach dem *Becquerel*'schen Versuch mit Cu und CuO in Berührung befindliche $CuONO^5$ in wässriger Lösung nimmt Cu auf und bildet Cu^2ONO^5, welches nach *Frémy* bei Gegenwart von vielem HO *nicht* in Cu und Cu^2O zerfällt.[38]) Nun aber wirkt wiederum das vorhandene CuO als stärkere Basis und scheidet das Cu^2O in HO-freien Zustand ab, da das $CuONO^5$ selbst 3 Atom HO verlangt. Oder auch es entsteht vielleicht durch Aufnahme des CuO das basische $3\,CuONO^5$, welches sich dann im Contact mit dem Cu in $CuONO^5$ und Cu^2O zerlegt:



$$3\,CuONO^5 + 2\,Cu = CuONO^5 + 2\,Cu^2O.$$

Der *Mallet*'sche Versuch fordert wegen des Vorkommens neugebildeter Cu-Krystalle eine etwas andere Deutung. Möglicherweise sind diese erst secundär, durch Einwirkung von freier Säure auf Cu^2O gebildet.

In höheren Wärmegraden bildet sich ebenfalls Cu^2O durch Reduction. So entsteht es z. B. beim Erhitzen des CuO mit einem Ueberschuss von S unter gleichzeitiger Bildung von $CuO\,SO^3$, in der längst bekannten Weise durch Einwirken des metallischen Cu oder des C auf CuO, wie uns das rohgaare Kupfer durch seinen Cu^2O-Gehalt lehrt.

Ein fast *umgekehrtes* Verhältniss nehmen wir nun bei der Entstehung des Cu^2O durch *Oxydation* wahr. Es ist eine allgemein bekannte Erfahrung, dass das Cu durch seine geringe Verwandschaft zum O bei gewöhnlichen Verhältnissen sich den edlen Metallen um ebenso viel nähert, als es sich von denselben durch die Steige-

---

38) Frémy, Annales de chim. phys., XXIII., 391.

rung jener Affinität unter besonderen Umständen wieder entfernt. Während für Jenes nur wenige und dazu nicht einmal ganz sichere Beobachtungen (von *Payen, Vogel* und *Wetzlar)* vorliegen, gehört es bekanntlich zu den schwierigsten Aufgaben des Kupfer-Gaarprocesses, den richtigen Augenblick für Absperrung der Luft zu treffen, da sonst sogleich eine Oxydation des reinen Cu's zu Cu^2O, die Bildung des Uebergaar-Kupfer's, erfolgt. Oft erscheinen dabei im Innern der Masse grosse Krystalle, ohne Zweifel veranlasst durch die nicht minder bekannte Eigenschaft des flüssigen Cu's, den O der Luft zu absorbiren. Nur im feinstvertheilten Zustande als Cementkupfer findet bei Zutritt von viel Luft eine geringe Oxydation des Kupfer's zu Kupferoxydul auch unter sonst gewöhnlichen Verhältnissen statt.

Wir dürfen demnach das Resultat der *chemischen* Beobachtungen kurz in den Satz zusammenfassen: *Die Entstehung des Cu^2O unter den gewöhnlichen oder wenig veränderten Umständen findet vorzugsweise auf dem Wege **der Reduction,** unter extremen Verhältnissen dagegen auch auf dem der Oxydation Statt.*

Wie vertragen sich nun mit diesen Ergebnissen die Fingerzeige, welche uns unsere erste Lehrmeisterin, die *Natur* selbst, giebt? Diese Frage beantwortet ein

Mineralogischer Exkurs über die Bildung des Rothkupfererzes.

Die allgemeine Annahme über den Ursprung des Rothkupfererzes in der Natur war bisher diejenige, dass dasselbe durch Oxydation des gediegenen Kupfer's, und zwar mittels O-haltiger Gewässer des Erdbodens, entstanden sei. Besonders seit *G. Rose's* Beschreibung der

Ural'schen Erzlagerstätten[38]) hat für einen Beweis jener Annahme gegolten, dass Cu, Cu^2O und Malachit häufig auf einander gelagert angetroffen werden; und *Rose* selbst spricht sich dahin aus, dass der Umwandlungsprocess von Cu in Malachit *stets* durch Cu^2O erfolge.

Die hiemit nicht in Einklang zu bringenden Beobachtungen an Pseudomorphosen, welche innen aus Kupferoxydul, an der Oberfläche aus *gediegenem Cu* bestehen,[39]) wurden dann durch eine allerdings sonst bestätigte Wahrnehmung erklärt, dass Cu^2O sich unter Einwirkung freier Säuren in Cu und CuO-Salze zersetze und dass also ein stark CO^2-haltiges Wasser bei langer Wirkungsdauer sehr wohl eine solche Umwandlung der Cu^2O-Krystalle in Cu-Krystalle veranlassen könne. *Bischof*[40]) begnügt sich einfach, auf den merkwürdigen Fall aufmerksam zu machen, dass „im Mineralreiche derselbe Körper unter gewissen Umständen desoxydirt, unter anderen oxydirt werden kann"; er hätte nur, um das Auffallende vollständig mitzutheilen, noch hinzufügen müssen: „durch *dieselben* Agentien."

Da es indess ebenso thöricht wäre, der Natur die Fähigkeit abzusprechen, *dieselben chemischen* Agentien unter anderen *physikalischen* Verhältnissen zur Erzeugung *verschiedener* Körper anzuwenden, als ihr zur Herstellung *desselben* Körpers nur *einen* Weg gestatten zu wollen — so muss und kann in der That jener Widerspruch, dass die meteorischen, im Erdboden vorhandenen, O- und CO^2-haltenden Gewässer bald eine Oxydation des Cu zu Cu^2O und dieses Körpers zu Malachit, bald eine Reduction des Cu^2O zu Cu bewirken, durch die Annahme besonderer äusserer Incidentien gelöst werden.

---

38) G. Rose, Mineralogisch. geognost. Reise nach dem Ural, Altai und Kaspischen Meere 1837. Bd. I., Seite 272.

39) Blum, die Pseudomorphosen des Mineralreichs, S. 19. Zweiter Nachtr., S. 15.

40) Bischof a. a. O., II., 2046.

Immerhin aber ist in derartigen Fällen eine doppelt gründliche Prüfung der Sache wünschenswerth; und an dieser Stelle sei eine solche umsomehr gestattet, als die grosse Analogie zwischen dem Vorkommen des Rothkupfererzes in der Natur mit dem an alten Broncen sogleich in die Augen springt.

Es ist nun nicht allein die von Neuem auftauchende Schwierigkeit der Krystallisation eines Körpers ohne gleichzeitige Aenderung eines Aggregatzustandes oder gewisser mit einer solchen vergleichbarer Verhältnisse, welche mir, wie oben S. 27, Bedenken gegen die bisherige Bildungstheorie einflösst, sondern es sind noch andere aus dem Vorkommen des Rothkupfererzes entnommene Gründe hiezu vorhanden.

Unzweifelhaft ist z. B. sowohl das Auftreten des Cu^2O ohne eine Spur Malachit, als des Cu's und Malachit's ohne Cu^2O, in der Natur beobachtet. Wie will man sich, namentlich das Letztere aus jener Anschauung *Rose's* erklären, ohne zu weiteren Hypothesen zu greifen? Bei der grossen Verwandschaft der CO^2 zum Cu in Gegenwart von HO könnte überhaupt das Cu^2O stets nur in sehr dünnen Lagen oder Krusten auf Cu oder unter Malachit vorkommen, da die Oxydation des Cu durch die O- *und* CO^2-haltigen Gewässer von aussen nach innen fortschreitet und also mit dem durch das bereits gebildete Cu^2O hindurchdringenden O auch CO^2 wandert, die gewiss jenes bald in Kupfercarbonat umwandeln würde.

Man vergegenwärtige sich ferner dabei nur, dass jene wirksamen Wasser weit reicher an CO^2, als an O sind, wie wir dies aus den Quellen erkennen können, und dass daher aller O dazu verwandt werden wird, Malachit statt Cu^2O zu bilden.

Wenn aber endlich Cu und Malachit unmittelbar über einander gefunden werden, so bezeugt dies geradezu die Möglichkeit einer *direkten* Bildung des letzteren aus dem ersteren.

Warum hat man ferner noch gar keine Pseudomorphosen von Cu^2O nach Cu beobachtet? Abgesehen von der Aehnlichkeit der Krystallgestalten dieser beiden Körper hätte man dennoch Pseudomorphosen des Cu^2O nach den eigenthümlichen Aggregationen der Cu-Krystalle entschieden wahrnehmen können und der Theorie zufolge eigentlich erwarten müssen.

Die gewichtigsten Zweifel indessen erheben sich erst bei einer aufmerksamen Würdigung der paragenetischen Verhältnisse des Cu^2O. Seit *Breithaupt's* und *Bischof's* Arbeiten ist die *chemische Möglichkeit* nicht mehr die einzige Richterin über die Zulässigkeit eines hypothetischen Bildungsprocesses, sondern es tritt hiezu noch die *paragenetische Möglichkeit.* Auf sie aber ist bei der Oxydationstheorie des Cu^2O gar keine Rücksicht genommen; nur des Cu's, als des Materiales und des Malachit's, als des Endproductes geschieht Erwähnung. Ob aber die übrigen paragenetischen Mineralien dieser drei Substanzen bei deren Entstehung betheiligt gewesen seien, ist hinsichtlich des Cu^2O fast gänzlich unbeachtet geblieben. Nachdem erst vor einigen Jahren *Suckow*[41]) in Rücksicht auf diesen Mangel eine Reductionstheorie des Cu^2O, im Verein mit einer gleichen für das Cu, aufgestellt hatte, welcher ich indess, wie ich an anderer Stelle zeigen werde, nicht beistimmen kann, obschon ihr noch neuerdings der Versuch einer Bestätigung zu Theil wurde[42]), hat im vorigen Jahre *A. Knop*[43]) eine theilweise Reform unternommen, indem er in einer lehrreichen Abhandlung über die Kupfererz-Lagerstätten von Klein-Namaqualand

41) Suckow, Zeitschr. f. d. gesammten Naturw. 1853, S. 435.

42) Fr. Ulrich, Leonhard und Bronn. N. Jahrb. 1859, S. 322. Ich betone aus dieser interessanten Arbeit vorläufig nur die Worte: „Rothkupfererz steht Malachit und Lasur gegenüber jedenfalls auf auf der Seite der Reduktion.“

43) A. Knop, in Leonhard und Bronn. N. Jahrb. 1861. S. 535.

und Damaraland zwei neue Ansichten über die Bildung des Cu^2O mittheilte.

Die eine derselben statuirt eine Zersetzung des Cu^2S (*Kupferglanz*) durch O in CuS (*Kupferindig, Covellin*) und Cu^2O:



$$2\,Cu^2S + O = 2\,CuS + Cu^2O$$

indem sie eine Deutung des Vorkommens von eingeschlossenem Cu^2S in Cu^2O und von innigen Gemengen beider Körper bezweckt. Es ist auch durchaus kein Grund vorhanden, gegen einen solchen Process von chemischer Seite Bedenken zu hegen; allein zur Erklärung des Cu^2O überhaupt, welches in grösseren kompacten Massen vorkommt, scheint er mir zu sehr lokaler und wenig umfangreicher Art zu sein.

Knop's zweite Theorie beruht auf der Berüchsichtigung des von den Kupfererzen fast unzertrennlichen Fe^2O^3. Darnach wird aus den vitriolescirten S-Cu-Erzen d. h. also aus den Lösungen von $CuOSO^3$ und $FeOSO^3$ durch die mit Bicarbonaten gesättigten Gewässer ein Gemenge von ($Cu^2OHO + Fe^2O^3xHO$) niedergeschlagen, welches *Knop* „Kupferpecherz“[44]) nennt. Aus diesem entsteht sodann entweder „im Laufe der Zeit“ (S. 547) oder durch Einwirkung freier, bei Verwitterung von Pyrit und Markasit gebildeter, SO^3 (S. 540) das Endproduct, Cu^2O.

Obschon nun *Knop* für die chemische Möglichkeit dieser Théorie hinreichende experimentelle Belege anführt, so befriedigt sie nach meiner Meinung dennoch nicht, weil z. B. ohne Aufstellung neuer Hypothesen ein Widerspruch in der Annahme liegt, dass später freie SO^3 wirken könnte, während anfangs Bicarbonate zugeführt wurden. Ausserdem aber nimmt diese Anschauung wieder

---

44) Dieses „Kupferpecherz“ Knop's ist nicht dasjenige anderer Autoren, welche darunter das Gemenge ($CuOHO + Fe^2O^3xHO$) verstehen, jenes ($Cu^2OHO + Fe^2O^3xHO$) aber „Ziegelerz“ nennen. Bischof (II., S. 2041) scheint beide für identisch zu halten.

zu wenig Notiz von dem Begleitetsein des Cu^2O durch Cu. Denn wenn auch Knop, den bisherigen Meinungen entgegen, das Cu aus dem Cu^2O gebildet, also insofern beide unabhängig von einander annimmt, so bleibt jetzt für das dem Cu meist *aufgelagerte* Cu^2O keine Erklärung mehr, und er muss zu einer dritten Bildungsweise seine Zuflucht nehmen. Da er derselben keine Erwähnung thut, so schliesst er sich für *dieses* Cu^2O ohne Zweifel der Oxydationstheorie an.

Etwas völlig Genügendes scheint also bis jetzt nicht vorzuliegen. Darum mag nun auch der Versuch gerechtfertigt sein, den ich hierin zu unternehmen wage, indem ich mich auf einem Nebenwege der Frage nähere.

Die enge, sowohl chemische als mineralogische Verknüpfung des Cu^2O mit dem Cu führt sogleich auf die Untersuchung der Entstehung des letzteren und auf die Prüfung, ob nicht mit dieser etwa auch die Bildung des Cu^2O in Zusammenhang stehe.

In einem andern Theile dieser Blätter habe ich mich ausführlicher über diesen Gegenstand verbreitet und dadurch, wie ich glaube, gefunden, dass

1) *das Cu* da, wo es (nachweisbar oder wahrscheinlich) direkt aus seinen Schwefel-Erzen auf nassem Wege entstand, meist durch *Reduction* seiner SO^3-Oxyd-Lösung *mittelst* $FeOSO^3$ gebildet worden; und dass
2) das Cu^2O in diesen Fällen seinen Ursprung einer *geringeren Intensität desselben Reductionsprocesses* verdanke.

Da nun ausserdem auch bei den übrigen zulässigen, jedenfalls selteneren, Entstehungsweisen des Cu's, das Cu^2O ohne Zweifel ebenfalls durch *Reduction* entstanden ist, so kann man mit Zuversicht den Entscheid der mineralogischen Erwägung unserer Frage dahin aussprechen, dass

das Cu^2O des Mineralreiches das ***Educt einer Reduction*** *sei.*

Zurückkehrend zu dem eigentlichen Gegenstande unserer Untersuchung haben wir uns zunächst die Resultate der bisherigen Betrachtungen zu vergegenwärtigen. An den Bronceen fanden wir bei genauer Prüfung die Belege für eine vollständige Unabhängigkeit des Cu^2O und des Malachits von einander, und erkannten hinreichende Gründe zu Zweifeln in die bis jetzt gültig gewesene *Oxydationstheorie* des ersteren. Die Chemie und die Mineralogie zeigten uns darauf ein Ergebniss in ähnlichem Sinne, indem sie beide sich entschieden für eine *Reductionstheorie* aussprechen. Es bleibt somit jetzt noch zu untersuchen, ob die *besonderen Verhältnisse* antiker Bronceen eine Ausnahmestellung zu den Belegen der Wissenschaft wie der Natur beanspruchen können, oder ob sie nicht vielmehr eine neue Bestätigung dieser letzteren geben.

Zu diesen besonderen Verhältnissen der alten Bonceen gehört aber in erster Linie die *Art ihres Vorkommens* im Erdboden; denn dieser ist ja die Ursache aller an ihnen sich zeigenden Veränderungen und in den dort vorhandenen und wirkenden Agentien muss man also auch die Erklärung für die Umwandlungsprocesse an den Bronceen selbst suchen.

Die sämmtlichen Gegenstände nun, die bisher einer etwas eingehenderen Prüfung unterzogen wurden, sind, soweit sich in den Quellen Nachweise darüber finden, in altbekannter Weise Inhalt von Grabhügeln, Urnen etc. gewesen; erst die allerneueste Zeit hat in den sogenannten „Pfahlbauten" der schweizer und anderer Seeen reiche Fundstätten erschlossen, welche ihrer abweichenden Eigenschaften wegen es doppelt verdienen, in der auf diesen Blättern angedeuteten Richtung gründlich untersucht zu werden. Vorläufig haben wir jedoch nur auf die ersterwähnten „Lagerungsverhältnisse" Rücksicht zu nehmen.

Mögen auch in den einzelnen Fällen mancherlei Unterschiede in dem Vorkommen sich zeigen, je nachdem ein Brand- und Urnenhügel oder ein Grabhügel oder der freie Erdboden die Fundstätte gewesen; das allen Gemein-

same ist die geringe Tiefe unter der Erdoberfläche und der bald sumpfige, bald fette Wald-, Wiesen- oder Ackerboden, in dem die Broneen fast immer gefunden werden. Sobald wir uns dies vergegenwärtigen, wird uns eine Erklärung der Umwandlungen an Broneen nicht mehr schwer fallen, welche nicht nur in sich selbst die Beweise ihrer Richtigkeit trägt, sondern auch mit den Ergebnissen der Chemie und Mineralogie übereinstimmt.

Metallsalze verschiedener Basen und Säuren, besonders Alkali-Salze *organischer* Säuren und unter ihnen wieder in grösster Verhältnissmenge die Ammoniaksalze, sind die in dem meteorischen Wasser aufgelösten Agentien, welche neben dem absorbirten O und CO^2 auf alle im Erdboden der obersten Lagen eingeschlossenen Gegenstände einwirken müssen. Mit dieser Einsicht ist aber zugleich auch die Art ihrer Wirkung festgestellt, denn nicht nur die Chemie, sondern auch die Natur selbst bietet uns viele Anhaltspuncte hierfür dar. Ihnen zufolge ist eine kräftige *Oxydation* unter allen Umständen das Erste, was jene Stoffe veranlassen; denn selbst die *organischen*, so leicht wieder in ihre letzten Bestandtheile (CO^2 und HO) zerfallenden, Säuren haben zunächst das Bestreben, O-Salze zu bilden. Erst später tritt dann unter besonderen Ursachen eine fast gleich starke *Reductionsthätigkeit* hervor, bedingt theils durch ein Anhäufen organischer Substanzen, theils durch Abnahme der direkt oxydirenden Einflüsse, durch Veränderungen also, wie sie z. B. im Kreislauf des Jahres mehrfach sich wiederholen können. Im Allgemeinen dürfen wir uns die chemischen Kräfte des Bodens in einem steten Wechsel zwischen Oxydation und Reduction, beides in fast gleicher Stärke, schwankend vorstellen. Ich brauche hier nur an die umfassenden Limonit-Bildungen einerseits, an das Vorkommen von Schwefelkies (FeS^2) und Kupferkies (Cu^2S, Fe^2S^3) in Mooren und Torflagern andererseis zu erinnern, um für dieses Alterniren der chemischen Einflüsse ein deutliches Bild zu geben. Noch instructiver ist in dieser Beziehung der Schwefelkies (FeS^2), indem

sich derselbe (nach der vorwiegenden Meinung der Forscher) erst aus einer FeO-Lösung durch Reduction abgeschieden hat und darauf wieder das Material zur Bildung von $FeOSO^3$ (im sogen. Vitrioltorf) hergibt. [45])

Wenn aber also schon an sich die Oxydation der vorwiegende Process ist, den die löslichen Bestandtheile der genannten Bodenarten hervorrufen, so tritt dies in noch verstärktem Grade da ein, wo der ihrer Einwirkung ausgesetzte Körper ein Metall wie das Cu ist. Nicht nur die grosse Neigung dieses Metalles, mit dem bei unseren Vorkomnissen nach verhältnissmässig viel zugeführten O sich zu CuO zu vereinigen, um dann mit der CO^2 und dem HO, ebenso aber mit den zahlreich vorhandenen organischen Säuren Salze bilden zu können, lässt schon eine direkte Oxydation zu CuO als unzweifelhaft voraussetzen; sondern es tritt noch ein besonders wichtiger Umstand hinzu, die so vielfältig bewiesene Eigenschaft des Cu's nämlich, mit Ammoniak- und anderen Salzen vorzüglich gerne Doppelverbindungen einzugehen. Dieser Eigenschaft kommen aber die eigenthümlichen Lagerungsverhältnisse antiker Broncen bereitwilligst entgegen; denn ausser den im Erdboden befindlichen Salzen werden hier noch die sämmtlichen Salze der Asche, Knochen etc., welche fast stete Begleiter jener Metallgegenstände sind und sie in der Regel *bedecken,* in der angedeuteten Weise wirksam. Grade dieses Ueberlagertsein der Broncen durch die Knochen, Asche, Sand etc. begegnet zugleich dem immerhin möglichen Einwurf, dass die oxydirende Thätigkeit der flüssigen Bestandtheile des Bodens durch die Berührung mit den festen Theilen desselben (z. B. der Humuskohle) wesentlich vermindert und dadurch eine nur unvollständige Oxydation bewirkt werden könne;

---

45) Huldigt man der Ansicht, dass der FeS^2 unter genannten Verhältnissen *nicht* durch Reduction, sondern durch, bei der Pflanzenverwesung entwickeltes, HS gebildet worden, so fällt *dieser* Beleg einer reducirenden Wirkung allerdings fort.

da hier jene Substanzen den Zutritt solch' fester kohliger Bodenbestandtheile verhindern.

Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, dass die Producte der ersten Umwandlungsphase unserer Broncen Amphid- oder Doppelsalze der eigentlich basischen Oxydationsstufe, des *Kupferoxyd's* = CuO, sind. Wir sind mit diesem Resultat ein wesentliches Stück vorwärts gedrungen; während wir oben die negativen Gründe gegen eine Entstehung des Cu^2O auf dem Wege langsamer Oxydation auseinandersetzten, haben wir jetzt eine durch positive Thatsachen, wie mir scheint, hinlänglich gestützte Ueberzeugung fassen können, dass unter den bei Broncen obwaltenden Umständen zunächst eine Umwandlung zu *CuO*-Salzen stattfinden müsse.

Nur eine mir unbegreifliche Verkennung des grossen Unterschiedes der Fundstätten antiker Broncen und des Rothkupfererzes in der Natur konnte diejenigen Forscher, welche das letztere durch direkte Oxydation gebildet betrachten, verleiten, an jenen Stützpuncte für ihre Ansichten zu suchen; denn weder an O-Reichthum, noch an Art und Menge der Salze lassen sich die in die Tiefe dringenden Gewässer mit denjenigen der obersten Erdlagen vergleichen.

Statt also dort eine Bestätigung dieser sonst so wenig indicirten Bildungstheorie des Cu^2O zu finden, hätte, nach meiner Ueberzeugung, eine gründliche Prüfung grade *umgekehrt* die Andeutung geben müssen, dass das natürliche Rothkupfererz vielleicht auf einem ähnlichen Wege entstanden sei. Den weiteren Verfolg dieses Hinweises habe ich an einer andern Stelle dieser Blätter darzulegen gewagt.

Ebenso unerklärlich erscheint dem Vorhergehenden gegenüber die Aeusserung *J. Davy's* (vgl. S. 27), dass sich die krystallinischen Umwandlungsproducte von alten Broncen „unmöglich in Auflösung befunden hatten." Seine Gründe hiefür hat er an der betreffenden Stelle nicht gegeben; man muss daher auch auf ihre Widerle-

gung verzichten. Dass sie nicht auf äusserlichen Umständen beruhen können, werde ich sogleich zeigen.

Steht es demnach fest, dass wir statt einer unvollständigen eine vollständige Oxydation zu CuO und eine Lösung desselben in Form einfacher oder Doppel-Salze als erste Umwandlung der Broncen im Erdboden anzunehmen haben, so kann man über die nunmehrige Bildung des Kupferoxydul gar nicht mehr schwanken. *Es muss das Cu^2O der Broncen durch* ***Reduction*** *aus CuO-Salzen entstanden sein.*

Hiefür bieten sich auch in der That zwei verschiedene Wege dar. Erstens nämlich kann eine neue und verhältnissmässig grosse Zufuhr organischer Verbindungen eine Reduction bewirken, wofür uns die Chemie ja treffliche Beispiele gab; zweitens aber kann eine solche nach Analogie der oben S. 30 und 31 erwähnten eintreten, indem das noch unzersetzte Cu-Metall auf die Salzlösungen reducirenden Einfluss übt. Ich vermag nicht, mich definitiv für den einen oder anderen Weg zu entscheiden, gebe aber der erstern Erklärung den Vorzug. Ein Schwanken in der Menge der vorhandenen Salze und Bestandtheile des Bodens ist, wie oben gezeigt, eine der Natur entsprechende Voraussetzung; während die Versuche von Mallet und Becquerel doch immerhin für wesentlich andere Verhältnisse der Temperatur und des Druckes gelten, als diejenigen der Broncen sind. Dass aber an eine Reductionswirkung durch FeO-Salze nicht gedacht werden kann, wie ich solche anderwärts für das natürliche Rothkupfererz wahrscheinlich zu machen suchte, leuchtet wohl Iedem ein.

Auf diese Weise also führe ich die Bildung des Rothkupfererzes sowohl in der Chemie, als in der Mineralogie und an den antiken Broncen auf einen und denselben allgemeinen Process zurück; und unleugbar ist dies ein wesentlicher Vortheil. Allein dennoch bedarf die Reductionstheorie hinsichtlich des Cu^2O an Broncen jetzt noch der näheren Prüfung, ob, von der *chemischen*

Möglichkeit abgesehen, die Art seines Vorkommens und die Begleitung der noch unerklärten Substanzen (CuO und Cu-Krystalle) sie nun auch als *wirklich stattgefunden* ergeben wird. Ich lasse deshalb zunächst einen Ueberblick über den ganzen Umwandlungsprocess an Broncen folgen, wie er sich nach meiner Ueberzeugung am richtigsten und einfachsten darstellt.

Auf die noch unversehrte Bronce wirken zuerst kräftig oxydirend die im Erdboden befindlichen Tagewasser, in denen, neben O und CO^2, Salze, besonders des Ammoniaks, mit unorganischen und vorzugsweise organischen Säuren aufgelöst sind, und bilden so Doppelsalze mit den neu entstandenen CuO-Salzen. Ist der Zudrang solcher Wasser ein allmähliger, oder werden diese, wie z. B. bei den in Urnen gefundenen Broncen, durch eine weniger permeable Substanz an schneller Hinwegführung gehindert, so wird sich allmählig um das ursprüngliche Bronce-Stück eine mehr oder weniger concentrirte Lösung jener Doppelsalze ansammeln und dasselbe, gewissermaassen es umhüllend, vor weiterem Angriff schützen. Da aber die Bronce meist von sehr ungleicher Mischung ist, mithin an der einen Stelle widerstandsfähiger sein kann als an der anderen, so werden sich bei jenen oxydirenden Einflüssen einzelne Puncte des Stückes tiefer ausgefressen, d. h. Poren gebildet haben. In diesen Poren nun muss ganz besonders jene Lösung ungestört von dem äusseren mehr oder weniger starken Zudringen frischer Wasser den späteren Einwirkungen ausgesetzt sein. Diese sind aber, wie oben gezeigt, *reducirende,* entweder durch einen Ueberschuss organischer Substanzen oder durch das unzersetzte Metall; mithin wird der Inhalt jener Poren und die Hülle der Oberfläche nunmehr einem Reductionsprocess unterworfen. Dort wird bei der grösseren Ungestörtheit des Vorganges das Cu^2O in schönen Krystallen [46]) sich ab-

46) Hierzu trägt überhaupt auch die Anwesenheit der Ammoniak-Salze bei, indem das auf die eine oder andere Weise reducirte Cu^2O länger in ihnen gelöst bleibt, sich also allmähliger ausscheidet, als in H^3N-freiem Wasser.

scheiden können, hier wird es dagegen in mikrokrystallinischer Form krustenartig sich absetzen. Ist aber gar der Abzug und Zudrang der meteorischen Gewässer ein über eine gewisse Grenze hinausgehend schneller, so wird an der Oberfläche gar kein Cu^2O erscheinen, indem die gelösten Doppelsalze unreducirt fortgeführt würden. Bei noch schnellerem Austausch der alten mit neuen Wassern wird endlich auch in den Poren nicht mehr die nöthige Zeit und Ruhe zur Reduction bestehen, und mithin kann man, wo jene Bedingungen herrschten, Broncen *ohne alles* Cu^2O antreffen.

Die CO^2, welche in von den bisherigen Processen ganz unabhängiger Weise wirkt, tritt dagegen in den letzten beiden Fällen in verhältnissmässig überwiegender Menge auf, schon allein deshalb, weil, je mehr Tagewasser, auch desto mehr CO^2 zugeführt wird. Auf *ihre* Umwandlungseigenschaften hat aber die äussere Störung durch Zutritt neuer Flüssigkeiten weit weniger Einfluss, als auf die erstgenannten, da ihr Product ein unlösliches Carbonat ist, während wir dort mit Lösungen zu thun hatten. Im Allgemeinen wird also eine Bronce um so mehr Malachit (resp. Kupferlasur) aufweisen, je weniger Kupferoxydul sie enthält; oder wenigstens wird das letztere sich dann mehr in den Poren finden, zumal sich ja auch aus dem Cu^2O der Oberfläche selbst Malachit zu bilden vermag.

In dieser Weise glaube ich die sämmtlichen über das Vorkommen des Kupferoxyduls und des Malachits schon früher angeführten Beobachtungen einfach und genügend erklären zu können. Das Auftreten von *viel Kupferoxydul mit wenig Malachit* (S. 2, 3, 4, 20, 28), die vorwiegende Krystallisation des Cu^2O in den Poren (S. 3, 21, 22), das Ueberwiegen des Malachits und endlich das *gänzliche Fehlen des* Cu^2O (S. 22, 29) — alle diese Möglichkeiten gehen aus dem Obigen deutlich und natürlich hervor.

Nur eine einzige Beobachtung, und allerdings keine unwichtige, ist es, welche nicht anders als gezwungen

sich der obigen Erklärung anpassen lässt. Es ist die oben (S. 11) mit Zahlen belegte Thatsache, dass sich an Broncen desselben Fundes, also auch derselben Verhältnisse, wie schon die Constanz der Malachit-Menge andeutet, eine beträchtliche Abweichung im Cu^2O-Gehalt zeigt. Später würdige ich diese Beobachtung ausführlicher, erkläre aber schon vorläufig hier, dass sie mir nicht wesentlich genug erschien, um Zweifel an der oben gegebenen Darstellung des Processes rege zu machen.

Es bedarf jetzt zum Schlusse noch einer Deutung für die Bildung des Kupferoxyds (CuO) und der Cu-Krystalle. Will man sie beide in die einfachste Beziehung zur Entstehung des Cu^2O bringen, so erhellt alsbald, dass sie die Producte der extremen Intensitätsgrade der Reduction sein können. Plötzlich zugeführte grössere Mengen organischer Substanzen würden eine Reduction zu Cu veranlassen, eine Abnahme des Reductionsmittels und der Concentration der Lösung die Abscheidung von CuO bedingen; als Normalproduct stände zwischen beiden das Cu^2O. Auch die Seltenheit ihres Vorkommens verträgt sich sehr gut mit dieser Annahme. Dennoch lässt sich nicht leugnen, dass wenigstens die Cu-Krystalle noch einen anderen Ursprung haben können, der ebenfalls eine grössere Concentration der Lösung voraussetzt; es ist der mehrfach schon angeführte Zersetzungsprocess des Cu^2O durch Säuren, wobei Cu metallisch abgeschieden wird. (Vgl. S. 3, 26, 28.) Ich für meine Person würde mich indess unbedingt zu Gunsten der obigen Anschauung, auch hier, aussprechen, wenn nicht eine dritte Theorie über den Ursprung dieser merkwürdigen Krystalle existirte, auf welche ich alsbald zurückkommen muss, die aber mit den jetzt vorliegenden Fragen gar nichts zu thun hat.

Jedenfalls haben wir so viel erkannt, dass auch die seltenen Begleiter des Cu^2O sich eher zu Gunsten der für dieses letztere aufgestellten Bildungstheorie aussprechen, als zu Ungunsten, und wir dürfen demnach, unter Berücksichtigung der *einen* nambaft gemachten Aus-

nahme, mit vollem Rechte als Resultat unserer Betrachtungen aussprechen:

Das Cu^2O der antiken Broncen ist, sobald es überhaupt unter dem Einflusse äusserer Ingredienzien des Erdbodens entstand, durch ***Reduction*** *aus den durch jene gebildeten CuO-Salzen abgeschieden worden.*

Um der Ueberschrift unseres Abschnittes zu genügen, habe ich noch einige Worte über das Auftreten der Kupferoxyd-Carbonate an den Broncen zuzufügen. Wie S. 26 erwähnt, ist über das Princip ihrer Bildung kein Zweifel möglich; die dort noch offengelassene Frage über das Material ist im Laufe der Betrachtungen entschieden worden; es bleibt somit nur die Untersuchung, in welchem Zusammenhang die beiden Carbonate selbst zu einander stehen, noch zu führen.

Die grosse Schwierigkeit hiebei ist die Erklärung für das so äusserst seltene Vorkommen der Kupferlasur im Gegensatze zu dem des Malachits, und wenn man wohl auch mit Recht annimmt,[47]
der Malachit

$$CuOCO^2 + CuOHO = 6\,CuO : 3\,CO^2 : 3\,HO$$

sei aus der Kupferlasur

$$2(CuOCO^2) + CuOHO = 6\,CuO : 4\,CO^2 : 2\,HO$$

durch Austausch von 1 Atom CO^2 gegen 1 Atom HO entstanden, so kann damit doch nicht gesagt sein, dass dem Malachit *stets* Kupferlasur vorangegangen sein *müsse,* weil dies jener Seltenheit wiederspräche. Die vielfältigsten Versuche neuerer Forscher haben ebensowenig Aufklärung in *diese* Sache zu bringen vermocht, wie sie vergeblich die Darstellung der Lasur erstrebten. Die Natur aber bietet uns ebenfalls wenig Anhaltspuncte für die Frage der Bildung der Kupferlasur und des Malachit's

---

47) So auch Reuss a. a. O., S. 815.

aus andern Cu-Erzen[48]), so dass wir eine strenge Entscheidung hierüber allein von der zukünftigen Wissenschaft erwarten dürfen.

Nachdem so die Bildungsweise sämmtlicher an antiken Broncen beobachteter Zersetzungsproducte besprochen, dürfen wir auf die oben erwähnte Schwierigkeit der Erklärung einer Thatsache zurückkommen, welche sich an unsern Proben A und B deutlich in Zahlen dargestellt hat. Zufolge der S. 11 gegebenen Berechnung verhalten sich nämlich die Mengen an Cu^2O in diesen Proben wie 20 : 11, bei ungefähr gleichen Malachitmengen. Wie kann dieser Unterschied erklärt werden, da sich doch beide Proben unter völlig gleichen Verhältnissen, selbst in derselben Urne, befanden? Man könnte hiefür mehrere Gründe ausfindig machen, man könnte z. B. annehmen, dass an das eine Stück mehr Oxydations- und Reductionsmittel getreten sei als an das andere, oder dass eine anfangsgebildete Schicht von Malachit das eine Stück im Verhältniss mehr vor dem Angriffe geschützt habe, als das andere, und dgl. mehr, — allein alle diese Deutungen sind gewiss erkünstelte und gezwungene. Deshalb wäre wiederum die schwierige Aufgabe gestellt eine neue Theorie der Bildung aller Zersetzungsproducte aufzufinden, durch welche auch diese Ausnahme leicht zu erklären, wenn nicht von vornherein die Möglichkeit eines Ursprungs des Kupferoxydul's vorgelegen hätte, welcher auf die übrigen Begleiter keinerlei Rückwirkung ausübt, mithin alles Bisherige unangetastet bestehen lässt. Diese Möglichkeit, auf welche merkwürdigerweise noch niemals hingewiesen worden, ist diejenige des *ursprünglichen Vorhandenseins* in der Bronce, schon als diese dem Erdboden übergeben wurde; d. h. mit andern Worten die Möglichkeit, dass *ein Theil des beobachteten* Cu^2O

---

48) Blum, Pseumorphosen, S. 39 und 215.

nicht einer Reduction der gebildeten Oxyd-Salze durch äusserlich wirkende Agentien, sondern *einem Auskrystallisiren beim Schmelzen der Bronce seine Entstehung* verdanke. Diese Annahme basirt betreffs ihrer chemischen Zulässigkeit auf so allgemein bekannten und bereits (S. 31 u. 32) erwähnten Erfahrungen, dass man ihnen gemäss eigentlich a priori die Anwesenheit von Cu^2O hätte vermuthen müssen. Die Absorption von O der Luft durch flüssiges Cu, die grosse Verwandtschaft desselben zu jenem Körper bei dieser Temperatur, das Auskrystallisiren beim Erkalten sind alles Vorgänge, die ohne Zweifel bei der Bereitung des Cu, oder dem Verfertigen der Bronce oder dem Giessen der Geräthschaften in jener alten Zeit eben so gut gewirkt haben, wie sie heutigen Tages vielfältig beobachtet werden können.

Von der Wahrscheinlichkeit eines solchen Ursprungs eines Theiles des Kupferoxyduls bin ich so sehr überzeugt, dass ich es nur als Bestätigung, nicht als Fundamentalzeugniss, betrachte, wenn *Hünefeld* und *Picht* die von ihnen beobachteten Kupferkrystalle (vgl. S. 24, 26, 45) für Educte des Schmelzprocesses ansehen [49]), zumal wir oben (S. 45) fanden, dass man ihnen eine mehrfach verschiedene, nicht minder begründete Entstehungsweise zuschreiben kann.

So wenig daher die *Zulässigkeit* dieser Anschauung auch zu bestreiten ist, so sehr verlangt doch die Wissenschaft wiederum der direkten Beweise für ihre ehemalige *Wirksamkeit*. Hiermit steht es nun allerdings vorläufig noch sehr schlecht; denn eine solche Berücksichtigung der Beimengungen alter Broncen, wie ich sie oben den Proben A und B angedeihen zu lassen suchte, findet sich bei keinem der bisherigen Forscher auf diesem Gebiete, und die erste Art der Beweisführung, dass sich bei Broncen desselben Fundes auch sonst vielfältig eine Differenz des Cu^2O - Gehaltes gezeigt habe, ist damit unmöglich

---

49) Hünefeld und Picht a. a O. S. 42.

gemacht. Ja! in fast allen bisherigen Untersuchungen ist nicht einmal der Gesammtverlust der Broncen überhaupt zu erkennen, indem die Analytiker entweder ihre Analyse gleich auf 100 *reine Substanz* berechnet geben, oder gar ihre Proben vor der Untersuchung noch auf das Sorgfältigste reinigten.

Kann ich daher, einzig auf das Resultat *meiner* Prüfung der Broncen angewiesen, die obige Anschauung auch nicht für *bewiesen* erachten, so ist es doch wohl gerechtfertigt, auf ihre Möglichkeit, Zulässigkeit und Wichtigkeit hinzuweisen, und deshalb vor allen Dingen nach neuen Beweismitteln mich umzusehen.

Solche bieten sich uns in der That auch, trotz der scheinbaren Schwierigkeit, das *ursprüngliche* Cu^2O von dem *später* im Erdboden *gebildeten* zu unterscheiden, dar. Während nämlich das letztere sich, wie wir fanden, besonders in durch Erosion von aussen gebildeten Höhlungen der Substanzen bildete, entsteht das Cu^2O beim Schmelzen in Blasenräumen der Masse, die rings von unverändertem Metall umgeben sind. Es werden sich also an solchen Broncen, die das auf beiderlei Weise gebildete Cu^2O enthalten, im Wesentlichen zweierlei Arten von Höhlungen mit Cu^2O befinden, solche, welche von aussen *unzugänglich* sind d. h. ursprünglich vorhanden waren, und solche, die von aussen *zugänglich* d. h. später gebildet sind. Können wir daher das Cu^2O der zugänglichen Poren entfernen und darauf in anderen Poren noch Cu^2O nachweisen, so scheint ein stricter Beweis geführt zu sein. Allein es *ist* nur ein *relativer*, denn, wie leicht einzusehen, können die ehemals unzugänglichen Räume eines Stückes durch die später wirkende Erosion in zugängliche verwandelt und demnach beide gleichzeitig von Cu^2O befreit worden sein, so dass eine Trennung nun unmöglich ist. Dieser Fall scheint z. B. bei der auf S. 3 in dieser Richtung untersuchten Probe geherrscht zu haben, da die dortige Prüfung nach der daselbst angegebenen Behandlung mit HCl keinerlei Cu^2O mehr ergab, während doch andrerseits die grosse Diffe-

renz beider Proben sich für *ursprüngliches* Cu^2O aussprach.

Wir ersehen aus diesem Allen indess so viel, dass zukünftige chemische Analysen alter Broncen dieser Art der Prüfungen ihre vollste Berücksichtigung zuwenden müssen, wenn bestimmte Ergebnisse aus ihnen gezogen werden sollen. Besitzen wir einst eine Reihe solcher allseitig befriedigender Analysen, so entspringt aus ihnen zugleich, wie eine kurze eingeschaltetete Betrachtung zeigen wird, ein neues Mittel für die Entscheidung der zuletzt aufgeworfenen Frage.

An der Hand der Erfahrung haben nämlich unsere Urahnen gewiss dieselbe Beobachtung gemacht, wie wir, dass das von ihnen in einfachster Weise dargestellte (Cu^2O-haltige) Metallgemisch nicht für alle Zwecke, z. B. für Waffen, brauchbar sei, indem solche leicht zerbrechen. Indess wir heute den Grund hierfür in dem Cu^2O-Gehalt, welcher das Cu kaltbrüchig macht, erkennen und darnach unsere Maasregeln treffen, sind die Alten ohne Zweifel durch ein natürlich ungleich länger währendes Umhertasten schliesslich ebenfalls zu einem Verfahren gekommen, welches die schädlichen Eigenschaften ihres früheren Metalles aufhob.[50]) Die grosse Zahl derartiger Geräthe, die in den Gräbern und Urnen gefunden werden, lässt dies mit solcher Bestimmtheit aussprechen. Wenn aber diese Voraussetzung begründet ist, so ergibt sich als Folgerung, dass die chemischen Untersuchungen bei sämmtlichen antiken Schneidewerkzeugen, Waffen, Hämmern etc. einen verhältnissmässig geringeren Gehalt an *ursprünglichem* Cu^2O zeigen müssen, als die Kochgeräthschaften, Schmucksachen etc. Diese Thatsache, welche das einstige Resultat einer statistischen Zusammenstellung vorhandener Analysen sein *kann*, wird

50) Vielleicht erreichten sie dies zugleich mit der Härtung ihrer Schneidewerkzeuge, welche nach Ansicht einiger Forscher durch grösseren Zusatz von Sn bewirkt wurde. Dies Letztere scheint mir zwar nicht aus den chemischen Analysen selbst hervorzugehen.

dann auch rückwärts eine Bestätigung unserer Annahme von *ursprünglich* vorhandenem Cu^2O werden.

Ausgehend also von der Annahme, dass ein Theil des an antiken Broncen beobachteten Cu^2O sehr wohl von der ursprünglichen Bereitungsart ihrer selbst oder ihrer Bestandtheile herrühren *könne*, ist es zum Schlusse vielleicht noch nöthig, auf die Wichtigkeit ihrer endgültigen Beweisführung aufmerksam zu machen.

Ein zukünftig nachgewiesener Gehalt der Broncen an *ursprünglichem* Cu^2O kann in zweierlei Weise auf seine Ursachen verfolgt werden. Entweder nämlich rührt er von dem Bereiten der Bronce und, da dies keine getrennten Operationen waren, von dem Giessen der Gegenstände [51]), oder aber von dem zur Bronce-Darstellung verwendeten Cu her. [52])

Leider bin ich nicht in der Lage, diese Alternative endgültig zu entscheiden, indem ich keinerlei Beobachtungen darüber habe auffinden können, ob in neuerer *Bronce* ebenso wie im frischen *Kupfer* sich Cu^2O ausscheide, sobald sie bei Zutritt der Luft geschmolzen resp. bereitet werden. Besondere Umstände, wie auch die Nothwendigkeit, diese Arbeit bis zu einem bestimmten Tage fertig zu sehen, hinderten mich, direkte Versuche hierüber anzustellen, und ich bin also lediglich auf eine durch Analogieen gestützte Meinung beschränkt. Diese geht nun dahin, dass eine Oxydation des Cu in der Bronce

---

51) Dass die Alten ihre sämmtlichen Gegenstände, zunächst wenigstens, gegossen haben, geht aus den neueren Funden theils von Gussformen, theils von Metallkönigen, unzweifelhaft hervor, Auch dass sie die Mischung der Metalle mit dem Gusse selbst vereinigten, wird dadurch höchst wahrscheinlich, dass man nur Schmelzklumpen von reinem Cu, nicht aber von Bronce fand. Vgl. z. B. *Troyon*, Habitations lacustres des temps anciens et modernes. Laus. 1860. S. 112.

52) Eine Untersuchung der gefundenen Schmelzklumpen von Cu auf *ursprüngliches* Cu^2O würde in dieser Beziehung entscheidend sein, und ist daher Denen, welchen solche Funde zu Gebote stehen, dringend zu empfehlen.

nicht gut ohne eine gleichzeitige Oxydation des Sn stattfinden könne, indem das Sn ja bekanntlich grosse Verwandtschaft zum O besitzt. Da aber, so würde ich weiter schliessen, an unseren antiken Broncen das SnO^2 nur sehr selten und dann in einer unzweifelhaft andere Entstehung verrathenden Weise gefunden wird (S. 23), so kann das *ursprüngliche* Cu^2O der antiken Broncen *nicht* während der erstgenannten Processe des Mischens und Giessens entstanden sein.

So gelange ich denn schliesslich, durch vorläufig noch hypothetische Schlussfolgerungen, zu dem Resultate, dass das *ursprüngliche* Cu^2O antiker Broncen von dem zu ihrer Bereitung angewendeten *Kupfer* herrühre. — Hiermit besitzen wir nun einen festen Boden für interessante antiquarische Folgerungen; wenn demnach jenes Ergebniss durch die zukünftige Forschung als richtig sich erweist, so werden die nachstehenden Schlüsse gleich unumstösslich sein.

Unmittelbar aus der dann festgestellten Thatsache ergibt sich, dass die alten Verfertiger der Broncen *nicht*, wie man wohl bisher annahm, *gediegenes* Cu besassen und anwandten; denn dieses enthält fast nie Cu^2O eingeschlossen; eine Kruste aufsitzenden Cu^2O's aber würde, so lange man ihnen einen Kupferhüttenprocess abspricht, gewiss von ihnen sorgfältig entfernt worden sein. Wenn sich also das Cu^2O der Broncen auch nicht von den etwaigen geringen Beimengungen von Cu^2O des Cu's herleiten lässt, so folgt zweierlei,

1) dass die Alten verstanden, das Cu aus seinen Erzen zu gewinnen, d. h. dass sie den Kupferhüttenprocess kannten und ausführten, und
2) dass sie jedoch *nicht* die Fähigkeit hatten, *hammergaares Cu* zu bereiten, da sie im entgegengesetzten Falle bei der ihnen bekannten schädlichen Einwirkung des Cu^2O-haltigen Cu's auf die Dauerhaftigkeit ihrer Geräthe sicherlich das *reine* Cu verwandt hätten.

Nun ist aber ferner bekannt, das der Kupferprocess zweierlei Arten von Cu^2O-haltigem Kupfer liefert, nämlich

das Rohgaar-Kupfer und das Uebergaar-Kupfer. Zu welchem von beiden gehörte also das zur Bronce-Bereitung verwendete? Ohne Zweifel dürfen wir sagen, es war Rohgaares Kupfer; denn wenn sie Uebergaar-Kupfer erhalten hätten, so liesse sich nicht einsehen, warum der zeitlich vorhergehende Zustand der reinen Gaare von ihnen unberücksichtigt geblieben wäre. Es ist gewiss das Natürlichste und einem möglichst einfach gedachten Kupferschmelzprocess Entsprechendste, jenes Cu^2O-haltige Kupfer als *Rohgaar*-Kupfer zu betrachten.

Wie wir alsbald erfahren, gelangen wir auf einem ganz andern Wege der Untersuchung zu einem völlig *gleichen* Resultate.

Dann wird auch die hier sich von selbst anknüpfende Frage, ob die Kupfererze der Alten oxydische oder kiesige gewesen, eine Beantwortung finden, soweit dies überhaupt in unseren Kräften steht. Die Mittel zu diesen weiteren Schlussfolgerungen beruhen aber auf den Ergebnissen der chemischen Analysen, und gehören deshalb nicht mehr in denjenigen Theil dieser Blätter, welcher sich mit den Umwandlungsproducten, oder wie wir jetzt richtiger sagen, mit den Beimengungen antiker Broncen beschäftigt. Ihnen sei vielmehr ein neuer Abschnitt gewidmet.

3.

Allgemeine Betrachtungen über die Ergebnisse der chemischen Untersuchung antiker Broncen für die Alterthumskunde.

Jede chemische Untersuchung eines Gegenstandes kann sich erstrecken

1) auf das *Material* dieses Gegenstandes,
2) auf den *Ursprung und die Bildungsweise* dieses Materials.

Eine Untersuchung *gemengter* Körper, sogen. *Legirungen* erweitert sich noch; denn hier hat man zu berücksichtigen

1) das vorliegende *Material* und seine einzelnen *Bestandtheile*,
2) den *Ursprung* dieser Bestandtheile und
3) die *Entstehung des Gemenges* aus ihnen.

Sind wir uns bei der Frage, ob und welche Ergebnisse die Chemie für die Alterthumskunde zu liefern vermag, dieses Inhaltes einer chemischen Untersuchung bewusst, so erkennen wir, dass die Zahl und Grösse jener Resultate ganz und gar von seinem Zusammenhang mit antiquarischen und culturhistorischen Betrachtungen abhängt. Um deshalb seinen Erwartungen über den Nutzen der Chemie ein richtiges Maass zu ertheilen, hat man sich klar zu machen, welche Folgerungen sich aus einer allseitigen völligen Erschöpfung jener drei chemischen Hauptpuncte ungefähr ziehen lassen werden. Hierüber seien nun folgende allgemeine Andeutungen vorausgeschickt.

Die Kenntniss des *Materiales und seiner Bestandtheile* in qualitativer und quantitativer Hinsicht kann uns, sobald sie sich auf eine grosse Zahl von Broncen erstreckt, vielleicht Unterschiede offenbaren, welche nicht willkürlich veränderliche sind, sondern einen bestimmten Zusammenhang mit ihrem Fundort, mit der Zeit, der sie angehören (und die, in weiten Grenzen wenigstens, antiquarisch bestimmt werden kann), mit dem Zweck ihrer Anwendung u. s. w. verrathen. Denn, da wir es mit Metall*gemischen* zu thun haben, ist es sehr wohl denkbar, ja fast natürlich, dass bei den verschiedenen Völkern des Alterthums zu verschiedenen Zeiten und für verschiedene Zwecke die Broncen in abweichender Weise componirt wurden, indem man an ihnen allmählig gewiss eben solche Erfahrungen über ihre Vorzüge und Nachtheile machte, wie wir heut zu Tage an den unsrigen. Allein wir dürfen darin ebensowenig die Grenzlinie zwischen damaliger und heutiger Cultur überschreiten, und glauben, dass diese abweichenden Compositionen immer in absichtlicher Variation der *Mengenverhältnisse* beruhen, sondern wir kommen der Wahrheit sicherlich näher mit der Annahme, dass theils andere Bezugs-Quellen der Erze, mit denen meist andere Beimengungen sich verbinden, theils ein einfacher, in Rücksicht der Menge gänzlich absichtsloser Zusatz eines neuen Metalles die qualitativen Unterschiede bedinge.

Möge es aber mit den Gründen hiefür stehen wie es wolle, so besitzen wir doch in dem oben erwähnten stofflichen und antiquarischen Zusammenhang nun die Anhaltspuncte für Aufstellung von Gruppen, die von beiden Seiten bestimmte Merkmale tragen und mit je vergrösserter Zahl ihrer Elemente das Gesetz dieses Zusammenhanges immer deutlicher offenbaren werden. So erhalten wir dann vielleicht für die Handels-Beziehungen zwischen Völkern des Alterthums Andeutungen, je nachdem ihre Broncen derartiges vermuthen lassen. So vermag man ferner vielleicht aus der grössern und geringeren Complication der Metallmischung nicht unbegründete

Schlüsse auf die Altersfolge der verschiedenen Völkerschaften zu ziehen, welche der antiquarischen Forschung sei es durch Bestätigung, sei es durch Widerspruch wesentlichen Nutzen gewähren. So endlich könnte der Vergleich zwischen dem Zweck der bereiteten Gegenstände und der Zusammensetzung derselben uns einen Blick in die Werkstatt des alten Künstlers verschaffen, der culturhistorisch nicht uninteressant sein dürfte.

Handel und Technik sind also diejenigen Zweige alten Culturlebens, die Altersbestimmung der Gegenstände und ihrer Verfertiger derjenige Theil der antiquarischen Geschichtsforschung, welche sich durch die Ergebnisse des ersten Hauptpunctes der chemischen Analyse Bereicherung versprechen können. Um hievon an einem Beispiele eine deutliche Vorstellung zu geben, wähle ich die Untersuchungen von *Phillips*[53]) und *Girardin*[54]), welche 30 römische Münzen aus der Zeit 500 vor Christi bis ca 300 nach Christi umfassen. Dass die möglichen Resultate ungleich reiner hervortreten, wenn Zeit und Land so fest und klar zu bestimmen sind, wie bei römischen Münzen, ist selbstverständlich; deshalb eignen sich auch jene Analysen vorzüglich zu einem Verständniss des eben Gesagten.

Blickt man nun auf die an den betreffenden Orten zusammengestellten Tafeln, so ergiebt sich daraus Folgendes:

1) Der Cu-Gehalt der Metallmischungen schwankt zwischen weiten Grenzen (62 — 98, 5 %.)
2) *Reines Cu* im strengsten Sinne ist gar nicht gefunden, allein als solches sind doch *einige Münzen des 3ten Jahrhunderts* (unter Tetrius sen.) zu betrachten, die nur 0,1 — 0,5 % Sn; 0,7 — 1,7 % Ag, und 0,05 — 1,0 % Fe enthalten.

---

53) Phillips in Liebig und Kopp Jahresbericht 1851. S. 683. Die griechischen Münzen sind unberücksichtigt geblieben.

54) Girardin in Liebig und Kopp Jahresbericht 1853. S. 725.

3) Der Sn-Gehalt schwankt natürlich im Allgemeinen entsprechend dem Cu-Gehalt.

Um die Zeit vor Christi Geburt wird er sogar 3 Mal = 0, und bei stets geringen Mengen (bis 4,9 %) hauptsächlich durch Zn (6,3 – 18,6 %) ersetzt.

4) *In dem Zeitraum von 30 vor Christi bis 200 nach Christi ist also im Wesentlichen unser heutiges Tombuck* (15 % Zn) *dargestellt.*

5) *Blei* = Pb scheint *periodisch wiederzukehren* und zu verschwinden. Während der Zeit vor Christi Geburt findet es sich in ziemlich bedeutender Menge (8,6 – 25,4 %), wird dann durch das Zn verdrängt, so dass es in den letzten Decennien vor und dem ersten Jahrhundert nach Christi Geburt fehlt, tritt darauf wieder an die Stelle des verschwundenen Zn, und steigt am Anfang des dritten Seculums bis zu 21,96 %. Plötzlich hört es wieder auf, und beginnt dann abermals in der Mitte desselben Jahrhunderts, von wo an es sich aber stets in kleineren Mengen zeigt, offenbar als Begleiter des

6) *Silbers* = Ag, welches von 250 vor Christi bis zum Ende des 3. sec. ein steter zwischen 0,7 – 7,9 % schwankender Bestandtheil der Mischungen bleibt.

7) *Eisen* = Fe gibt einen unabänderlichen Beitrag zu allen Mischungen, der aber die Grenzen von 1 % nie übersteigt.

Der Nutzen dieser Thatsachen etwa für eine Feststellung des Alters neu aufgefundener, entweder unleserlicher Münzen oder anderer Gegenstände ohne Zeitbestimmung ist leicht ersichtlich; ergibt z. B. ihre chemische Analyse einen beträchtlichen *Zn*-Gehalt, so gehören sie höchst wahrscheinlich in den Zeitraum von 30 vor Christi bis 200 nach Christi; zeigt sich zugleich etwas Pb, so fallen sie an die Grenzen dieser Periode; findet man dagegen *kein* Zn und neben Pb noch Ag, so versetzt man sie mit vielem Recht in das 3. Jahrhundert u. s. w.

Besässen wir also ähnlich construirte Tafeln, wie die vorliegenden es über Zeit und Zusammensetzung sind, so auch über Fundort und Art der Gegenstände und Zusammensetzung, oder in beider Weise über die Broncen anderer Völker, — so liessen sich zweifelsohne günstige Rückschlüsse obenerwähnten Inhaltes mit Grund erwarten. Von einem solchen Besitz sind wir indess, wie später gezeigt wird, noch weit entfernt.

Der *Ursprung der Bestandtheile* wird uns, wenn wir im Stande sind, über ihn sichere Aufschlüsse zu erlangen, seiner Natur nach ganz andere Resultate geben, als die Vergleichung der Metallmischungen selbst. Eine vorangehende Prüfung der Art und Zusammengehörigkeit der verschiedenen durch die qualitative Analyse nachgewiesenen Gemengtheile wird uns auf eine besondere Gruppirung derselben innerhalb der Broncen führen, welche ihrerseits in innigster Beziehung zu der Frage steht, in welcher Form die einzelnen Substanzen sich vor ihrer Vermengung befanden, d. h. aus welchem durch die Natur gegebenen Material die Alten jene Bestandtheile, deren sie zur Darstellung ihrer Bronce bedurften, sich bereiteten. Diese Frage ist aber keine andere als diejenige nach den verwendeten Kupfer-, Zinn- und anderen Erzen, und steht als solche wieder im unmittelbaren Zusammenhang mit der neuen wichtigen Forschung über die Verarbeitung dieser Erze zu den, sei es regulinischen, sei es anderen Zustandsformen, in welchen sie direkt das Material für die Bronce-Bereitung repräsentirten. Aus der Kenntniss der ursprünglichen Erze aber entspringt eine Reihe anderer Folgerungen; denn da sich dieselben nur an bestimmten Orten der Erde finden, so müssen zwischen ihnen und dem Lande, dessen Broncen in angegebener Richtung untersucht worden, genauer zu charakterisirende Beziehungen der Bewohner sich ergeben.

Somit eröffnet eine *erspriessliche* Betrachtung des *Ursprungs der Bestandtheile* ein weites Gebiet der an-

ziehendsten Untersuchungen über Bergbaukunde, Handel und Hüttenkunde jener alten Völker, von denen nichts weiter auf uns gekommen, als eben Thon, Metall und einige ihrer — Schädel!

Haben wir endlich mit grösserer oder geringerer Wahrscheinlichkeit die Zustandsformen derjenigen Substanzen bestimmt, welche dem alten Gelbgiesser zur Seite lagen, wenn er einen Armring, einen Topf, einen Celt oder ein Schwert verfertigen wollte, so werden wir nun auch klareren Einblick in die *Entstehung des Gemenges*, in die Bereitung der Bronce, bekommen. Ob jener Künstler den Namen eines „Giessers", welchen wir ihm im Voraus zuertheilten, oder den eines „Schmiedes" mehr verdiene, ob und welche zweckentsprechenden Abänderungen ihm sein Material zu machen gestattete u. s. w. — kurz die Erleuchtung des Gebietes der metallurgischen Technik jener Zeiten wird der letzte Erfolg einer so zum Schlusse weiter geführten Untersuchung des Zustandes, des Ursprungs und der Darstellung jener alten Metallgegenstände sein.

Um dem Verdachte somnambulistischer Vergangenheitsvisionen zu entgehen, ist es indess jetzt Zeit, den nüchternen, überzeugenden Nachweis zu führen, dass und wie eine gründliche chemische Prüfung der alten Broncen in der That, wenn auch nicht schon jetzt, so doch ohne Zweifel bald jenen scheinbaren Phantasmen greifbare Masse, wirkliches Leben verleihen könne.

Nur wenige, mehr äusserliche Bemerkungen bin ich noch vorauszuschicken gezwungen, damit dem Nachfolgenden gleich ein richtiges Verständniss, eine entsprechende Würdigung zu Theil werde.

Es unterliegt die oben in kurzen Umrissen gegebene Untersuchungsmethode keinerlei Beschränkung hinsichtlich der Fundorte oder der Beschaffenheit der Bronce-Gegenstände; sie ist auf alle ohne Ausnahme, mögen sie dem griechischen oder römischen, oder aegyptischen, oder kel-

tischen[55]) Alterthume angehören, gleich anwendbar, wenn auch besonderer Umstände halber nicht überall gleich ergiebig. Ein Beispiel hiefür gab der Ueberblick über die *Phillips*'schen Analysen römischer Münzen (S. 56.)

Allein Jeder, der sich nur einmal in die hier erschlossenen Gebiete etwas hineingewagt hat, wird mir beipflichten, dass es eine starke Ueberschätzung der eignen Kräfte wäre, wollte man in der ersten schriftstellerischen Arbeit diese schon allein wegen des angehäuften Materiales kaum mehr zu bewältigenden Fächer zu allgemeinen Resultaten zu benutzen sich zwingen. Ich vor allen Dingen musste daher von Vornherein auf eine wesentliche Beschränkung der Untersuchungen denken, und mich nur fragen, wo ich dieselbe zu machen hätte, ohne die Allgemeinheit des *chemischen* Standpunctes aufzugeben. Da konnte denn bei einiger Ueberlegung kein Zweifel sein, dass ich die *Grenzen des Fundortes und der Zeit enger* ziehen müsse; und ein weiterer Verfolg dieser Operation führte mich schliesslich dahin, den Nachweis der Durchführbarkeit obiger Untersuchungsmethoden allein an den ***keltischen*** und vorzugsweise den *deutsch-keltischen* d. h. den in Deutschland gefundenen keltischen ***Broncen*** zu führen. Was ich dadurch, dass ich nicht die *römischen* Broncen wählte, an Vortheilen der genauen Ort- und Zeitbestimmung verlor, gewann ich andererseits durch die ungleich grössere Bekanntschaft mit den Naturproducten unserer germanischen Länder; ein Umstand, der für mich von hervorragendem Einfluss wurde, als ich bald darauf einsah, dass der zweite und dritte der oben genannten Hauptpuncte den wesentlichen Gegenstand

---

55) Mit diesem Worte bezeichne ich die durch die Broncefunde in den germanischen und angrenzenden Ländern (also Deutschland, Grossbrittanien, Irland, Norwegen, Dänemark, Schweden, Frankreich, und den östlichen slawischen Vorposten) angedeutete heidnische Vergangenheit, ohne damit in der antiquarischen Streitfrage, was keltisch und was nicht keltisch ist, einen bestimmten Standpunct einnehmen zu wollen.

meiner Untersuchungen zu bilden hätten, da für den ersteren noch lange nicht hinreichende Vorarbeiten existiren.

Zu dieser absichtlichen Beschränkung auf *keltische Broncen* traten indess auch *unabsichtliche* hinzu. Theils persönliche Lebensstörungen, theils und besonders das an den Bibliotheken unseres lieben Deutschlands zumeist noch herrschende Zopfthum machten es mir unmöglich, eine Reihe gerade der wichtigsten, in die vorliegenden Fragen eingreifenden, Schriften und Abhandlungen bei meinen Arbeiten zu benutzen.[56] So bin ich denn leider gezwungen, hier ausdrücklich zu erklären, dass ich die folgenden Betrachtungen mehr als eine Andeutung des Weges, auf welchem nach meiner Ansicht allein günstige Resultate erzielt werden können, angesehen wissen kann und mag, als für ein auf Zahlen überall fest fundirtes, bereits erreichtes Ziel. Wenn ich aber trotzdem nicht davon Abstand nahm, dieselben auf diesen Blättern mitzutheilen, so geschah dies aus dem Grunde, dass ich in den *mir zugänglichen* Arbeiten anderer Forscher

---

56) Die Schriften und Abhandlungen, die ich als die wichtigsten dieser mir leider nicht zugänglich gewesenen betrachte, sind:

J. Berzelius, Chemische Untersuchung der Metallmassen einiger nordischer Alterthümer aus heidnischer Zeit. In den Abhandlung. d. Gesellsch. f. nordiscbe Alterthumkunde in Kopenhagen.

Göbel, Einfluss der Chemie auf die Ermittlung der Völker der Vorzeit.

Auch in Kruse's Nekrolivonica. Beil. F.

H. L. von Santen und *Lisch*, Chemische Analysen antiker Metalle aus heidnischen Gräbern Meklenburgs. Schwerin 1844.

Mallet, Chemical examination of the Celtic antiquities of tbe Irish Academy. Dublin 1852.

J. Girardin, Analyse de plusieurs produits d'art d'une haute antiquité. Paris 1860.

Extrait du tome VI. part. 1 des Mémoires présentés par divers savants á l'Académie des inscriptions et belles lettres.

Fellenberg, Eine Abbandlung mit sehr vielen zusammengestellten Analysen, in den Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft zu Bern von 1860 und 61.

40 dieser Analysen stehen in Troyon, Habitations lacustres. S. 445.

nicht nur keine der meinigen ähnliche Methode, sondern gegentheils ein fast völliges Nicht- oder Verkennen des richtigen Weges wahrnahm. Damit soll aber nicht gesagt sein, dass überhaupt der im Folgenden beschrittene Pfad ein *völlig neuer, nie betretener* sei.

Für die sämmtlichen drei Hauptpuncte sind, soviel haben wir aus ihrer obigen allgemeinen Schilderung schon ersehen, die Resultate der chemischen Analysen das Fundament aller weiteren Forschung. Eine Ausnutzung derselben für den ersten Hauptpunct, die Beziehungen zwischen Zusammensetzung einerseits und Land und Volk, Zeit, Art des Gegenstandes andrerseits zu erforschen, erfordert ausserdem eine diesem Zusammenhang entsprechende Anordnung der chemischen Zahlenwerthe in Tafeln. Nun erfährt man bald, dass die meisten in der Literatur aufzufindenden Angaben eine Erfüllung dieser Forderung fast unmöglich machen. Während nämlich in Rücksicht auf diesen ersten Hauptpunct, wie in weiterer Ausdehnung auf die in dem zweiten Abschnitt dieser Blätter (S. 18) gestellten Wünsche, eine *vollständige* Mittheilung der *Analyse einer antiken Bronce* die folgenden Einzelangaben enthalten muss:

1) Den möglichst genauen Fundort.
2) Die Art des untersuchten Gegenstandes.
3) Die Zeit, welcher er angehört.
   2) und 3) nach ungefährer antiquarischer Bestimmung oder, falls diese unmöglich, mit Angabe anderer Anhaltspuncte.
4) Die genaue qualitative } Analyse.
5) Die quantitative } Analyse.
6) Die genaue physikalische Untersuchung.
7) Den Grad der Umwandlung, ausgedrückt entweder durch die directe Bestimmung nach S. 6, oder wenigstens durch den Verlust bei der Analyse.
8) Besondere „Lagerungsverhältnisse“ der Bronce im Erdboden.
9) Namen des Analytikers.
10) Die Quellen, der die Mittheilung entnommen.

— während dies Alles uns geliefert sein müsste, um die möglichen Folgerungen des ersten Hauptpunctes, so wie des zweiten Abschnittes dieser Blätter, als der Wirklichkeit entsprechende mit Zahlen belegen zu können — finden wir statt Dessen im besten Falle ausser der eigentlichen chemischen Analyse nur die Angabe des Fundortes und der Art des Gegenstandes, höchst selten die antiquarische Bestimmung der Zeit und fast *nie* die übrigen Puncte berücksichtigt.

Dass es daher mit der Führung der Beweise für etwaige Rückschlüsse aus dem ersten Hauptpuncte zumal für *keltische* Broneen, bei denen die weit grössere Schwierigkeit der Bestimmung der Zeit und des Volkes eine um so ausgedehntere Reihe genauer Analysen fordert, sehr misslich steht, leuchtet ein. Ich habe deshalb und weil andere Forscher bereits ziemlich bestimmte Resultate erhalten haben wollen, die ich mithin berücksichtigen müsste, wozu aber der Raum dieser Blätter nicht hinreichte, auf eine Besprechung der Beziehungen zwischen Land, Volk, Zeit und Ort des Gegenstandes einerseits und seiner Zusammensetzung andererseits verziehtet. Nur die zwei anderen Hauptpuncte sollen den Inhalt nachfolgender Betrachtungen bilden, da ich glaube, dass sich hier schon mit den vorhandenen Mitteln positive Ergebnisse von grosser Wahrscheinlichkeit in Aussicht stellen lassen.

Es wird also darauf ankommen, aus den gegebenen chemischen Analysen solche Resultate herauszulesen, welche

1) über den *Ursprung der Bestandtheile der Broncen* und
2) über die *Darstellungsweise der Bronce aus den Bestandtheilen*

Aufschluss geben.

Die gegebenen chemischen Analysen bilden also auch hier die Grundlage, und wir haben uns vor Allem nach einer Reihe so zusammengestellter Untersuchungen umzusehen. Da eine Construction eigener Tafeln in oben angedeuteter Form und deren Begründung ausserhalb des Zweckes dieser Zeilen liegt, so begnüge ich mich, auf

die von *Wocel* in den Sitzungsberichten der phil.-histor. Classe der Wiener Akademie von 1855 mitgetheilten Tafeln über 131 Analysen hinzuweisen. Ich kann dies auch ohne wesentlichen Schaden für die Leser dieser Blätter thun, weil, wie ich schon gelegentlich äusserte, die nachfolgenden Betrachtungen mehr in allgemeinen Umrissen als in besonderer Beziehung auf einzelne Zahlenreihen die zu erwartenden oder schon erhaltenen Resultate hervorheben. Dabei vermag ich jedoch nicht eine Missbilligung der Einrichtung jener Tafeln zu verhehlen, indem mir ihre Mangelhaftigkeit gerade für meine Zwecke zu sehr fühlbar wurde. In erster Linie habe ich der Anordnung überhaupt Einwürfe zu machen. Sie ist die nach der steigenden Menge des Zinns, so lange Kupfer und Zinn allein die wesentlichen Bestandtheile der Bronce ausmachen, später nach der steigenden Menge der neuhinzutretenden Stoffe Blei und Zink. Berauben wir uns aber nicht durch solche Anordnung des einzig sicheren Standpunctes, den wir in diesen heiklen Fragen besitzen, nämlich des *Fundortes?* Nach ihm zunächst muss eine jede solche Reihenbildung der Analysen stattfinden; denn es ist doch gewiss kein zu kühner Schluss, dass in den weitaus meisten Fällen der Gegenstand da, wo wir ihn der Erde entrissen, einstmals benutzt worden, und dass also, wenn überhaupt ein Zusammenhang zwischen Composition der Bronce und dem Volke, welches sie anwandte, besteht, dieser Zusammenhang einzig dadurch ans Licht treten kann, dass wir die Broncen nach den *Fundorten* mit einander vergleichen. Eine Einrichtung wie diejenige *Wocel's* wirft aber Rheims zwischen Dänemark und Böhmen, Steiermark neben Schweden u. s. w., und bewirkt überdies noch eine Täuschung, indem der Zufall, aus welchem Lande die meisten Broncen untersucht sind, sich jetzt vorwiegenden Einflusses auf die Folgerungen bemächtigt.

Sie ist überhaupt eine ganz und gar künstliche, ausgehend sogar von dem, was bewiesen werden soll, nämlich von einer gesetzmäsigen Beziehung der chemischen Zu-

sammensetzung mit historisch-antiquarischen Betrachtungen. Oder hat es einen anderen Sinn, wenn die Broncen z. B. nach steigendem Zn-Gehalt geordnet sind, als den, damit zu beweisen, wie sich *allmählig* das Zn zu einem Hauptbestandtheil jener aufgeschwungen habe? Aber wo bleibt der Nachweis der Zeit für jene bunt durcheinandergewürfelten Zn-haltigen Broncen? Zumal da ich in diesem speciellen Fall aus anderweiten Betrachtungen mit dem Resultate nicht einverstanden bin, kann ich diese Art der Beweisführung für keine richtige halten.

Ein fernerer Vorwurf, den ich *Wocel's* Tafeln zu machen habe, ist der, dass die kleineren Nebenbestandtheile theils garnicht berücksichtigt, theils nur zusammengefasst angegeben sind. Es ist dies, namentlich für meine Zwecke, um so unangenehmer, als es nach den neuesten Forschungen so gut wie feststeht, dass bei den zahlreichen älteren Analysen z. B. von *Klaproth*, *Darcet*, *Berzelius*, *Hünefeld* und *Picht* etc. auf ihre Bestimmung nicht Acht genommen wurde, also eine Reihe von Broncen in den Tafeln figurirt, die scheinbar ganz frei von jenen Bestandtheilen waren.

Wie dem Allen aber auch sein mag, *Wocel's* Tabellen, als die umfangreichsten, welche mir zu Gebote standen, mit einigen mir vorliegenden neueren Analysen von *O. L. Erdmann*, *Bischoff*, *Fellenberg*, *Fr. Stolba*, *Ad. Kaiser* [57]) — sind in letzter Instanz die Ausgangspuncte der nachfolgenden Untersuchungen.

Ein erster allgemeiner Blick auf die übersichtlich zusammengestellten Zahlenergebnisse chemischer Unter-

57) O. L. Erdmann, Liebig und Kopp, Jahresbericht 1857. S. 621.
Bischoff in Troyon, Habitations lacustres des temps anciens et modernes. S. 113.
Fellenberg, in demselben Buche. S. 445.
Fr. Stolba, Liebig und Kopp, Jahresbericht 1860. S. 686.
Ad. Kaiser, in den Mitth. d. k. k. Centralcommission zur Erforsch. und Erhalt. d. Baudenkmale. V. Jahrgang, März 1860. Wien.

suchungen zeigt sogleich, dass wir die sämmtlichen gefundenen Bestandtheile in zwei grosse Gruppen sondern können und müssen, in die Gruppen nämlich der

Haupt- und *Neben-Bestandtheile.*

Dass Kupfer und Zinn selbstverständlich zu den ersteren gehören, lehrt uns schon der Begriff der Bronce; dem entsprechend zeigen uns aber auch die Analysen, dass das Kupfer stets zwischen den Grenzen 65—100 %, in der Regel zwischen 80—94 %, liegt. Das Zinn fehlt zwar bisweilen ganz, oder nimmt nur wenige Procente ein, bildet aber fast einen so ständigen Begleiter von 6 bis 24 %, dass es eben so unzweifelhaft zu den Hauptbestandtheilen zu rechnen ist.

Eigenthümliche Erscheinungen dagegen gewährt das Zink. Denn einerseits findet es sich ziemlich selten; so z. B. enthalten von den 131 Analysen *Wocel's* nur 37, von den 49 neueren Analysen nur 3 jenes Metall; andererseits aber tritt es in solchen Mengen (4—28 %) auf, dass es das Zinn förmlich verdrängt, und zu einem wesentlichen Bestandtheil der Broncen, wenn anders man diese dann noch so nennen dürfte, wird. Aus dem ersteren Grunde zähle ich es indess im Allgemeinen zu den Nebenbestandtheilen, zumal sich später eine Auffassung finden wird, welche die anfangs bestechende, stattliche Reihe zinkhaltiger Broncen nach *Wocel's* Ordnung auf ihr richtiges Maass zurückführt.

Ueber das Blei entscheiden wir leichter, dass es zu den Nebenbestandtheilen gehöre, weil es sehr viel häufiger, aber in sehr viel geringeren Mengen gefunden wird. Die 131 Nummern Wocels halten 45, die 49 neueren Analysen 25 Mal von diesem Metall, also sind 39 % der 180 Broncen Pb-haltig, und zwar 40 Mal 0—2 %, 20 Mal 2—5 %, 4 Mal 5—10 %, 6 Mal 10—29 %.

Die sonst noch beobachteten Beimengungen lassen ferner über ihre Bezeichnung keinen Zweifel; denn Silber, Eisen, Nickel, Kobalt, Schwefel, Arsen übersteigen höchst selten 1 %, und treten dabei theilweise als stetige Begleiter auf.

Eine in der That einzig dastehende Ausnahme macht noch das Antimon, welches, sonst niemals aufgeführt, nach *Fr. Jahn* [58]) in einer zu Henneberg im Meiningenschen einem Hünengrabe entnommenen Waffe in der überraschend grossen Menge von 8,22 % enthalten sein soll. Ausserdem ist es nur noch von *Bischoff* mit Zinn in einem kleinen, 4 Zoll langen Barren, zu Estavayer im Neuchâteler See gefunden. [59]) Auf beide Fälle haben wir natürlich hier keine Rücksicht zu nehmen.

Es ist mithin die Trennung in Haupt- und Nebenbestandtheile so durch Zahlenverhältnisse bestätigt, dass wir sagen können:

Die *Hauptbestandtheile* der Broncen sind diejenigen, welche stetig und mit vorwiegend grossen Ziffern;

Die *Nebenbestandtheile* diejenigen, welche entweder selten und dann mit grossen Ziffern, oder häufig und mit stark schwankenden, oder häufig und in niedrigen Ziffern erscheinen.

Nun betrachten wir zuerst die *Hauptbestandtheile* hinsichtlich ihrer Ergiebigkeit für antiquarische Folgerungen. Unter ihnen ist einzig in dem quantitativen Verhältnisse eine Variation und demgemäss auch die Erkenntniss eines Zusammenhanges mit dem Land, Volk, der Zeit und dem Gegenstand möglich.

In früheren Zeiten hat man dies zugleich für so gewiss und ergiebig betrachtet, dass man zu den vagesten Schlüssen sich verleiten liess. Weil z. B. die Zusammensetzung einer römischen Bronce mit derjenigen einer auf Rügen gefundenen (wohlverstanden *nur* im %-Gehalt des Kupfer und Zinn's) übereinstimmte, folgerten *Hünefeld* und *Picht*[60]), dass „Rügens metallische Denkmäler nicht von den Bewohnern selbst verfertigt wurden", sondern, wie sie dies indirekt andeuten, wohl römischen

58) Gmelin, Handb. d. Chemie III., 454.

59) Troyon, a. a. O. S. 152.

60) Hünefeld und Picht a. a. O. S. 39.

Ursprungs seien. Dabei aber zeigen die auf *demselben* Rügen von denselben Forschern analysirten Gegenstände in ihrem Kupfer-Gehalt ein Schwanken zwischen 84,7 — 92,0 %; die von *Phillips* und *Girardin* untersuchten *römischen* Münzen ein solches zwischen 84 — 97 %! Wie kann also da von einem direkten Vergleich die Rede sein?!

Alle vermutheten Beziehungen der *keltischen Völkerschaften* mit den südeuropäischen oder süd-orientalischen, die früher in dieser Weise auf chemische Analysen gegründet wurden, sind als Träumereien zu betrachten. Das Schwanken der Zusammensetzung der Broncen *desselben* Fundortes, wie es z. B. auch unsere Proben A und B (S. 17) zeigten, gibt hiefür den einfachen Beleg.

Nicht weniger unmöglich ist es bis jetzt noch, die wechselnden Procentmengen zum Anhaltspunct bestimmter *Zeitfolge* zu machen; denn einerseits fehlt meist die sichere antiquarische Zeitbestimmung des untersuchten Gegenstandes, andrerseits hat man dabei nicht sämmtliche Broncen aller Fundorte zum Vergleich zu ziehen, wie dies *Wocel* thut, sondern nur diejenigen bestimmt abgegränzter Länder. Denn es ist doch sicher so gut wie gewiss, dass die Zeit, wo z. B. in Böhmen eine bestimmte Composition gebräuchlich war, eine ganz andere ist, als die, wo *dieselbe* Legirung in England verwendet wurde. Also nur die Broncen *desselben* Landes könnten zur Schlussfolge auf die Zeit dienen, wenn wir vorerst eine grössere Reihe solcher Analysen mit antiquarisch fest bestimmtem Alter besässen, aus welcher das Gesetz des Zusammenhanges sich ergäbe. Da wir diese aber nicht besitzen, so bleiben auch hier alle Folgerungen wenig mehr als Spielereien.

Mehr Erfolg verspricht scheinbar die Vergleichung der quantitativen Verhältnisse des Kupfer's und Zinn's mit der *Art der Gegenstände*. Von den 8 Analysen *Hünefeld* und *Picht's* zeigen z. B. die 5 Waffen einen Kupfer-Gehalt zwischen 84,7 — 88,0 % die 2 Ringe und die Urne dagegen einen solchen von 90 — 92 %. Aus diesem Beispiele, für welches sich noch manche andere

Belege anführen liessen, würde man nicht unrichtig schliessen, dass die Alten den Waffen einen grösseren Zusatz von Zinn, und zwar zur Härtung, gegeben hätten, — wenn nicht andrerseits zahlreiche Gegenbeispiele vorhanden wären, dass auch alte keltische Waffen über 90 % Kupfer aufweisen (Vgl. No. 5, 7, 17, 22, 25 der *Wocel*'schen Tafel). Mithin haben wir auch hier vorläufig kein wirkliches Resultat zu erwarten.

Erst die Zukunft wird in diesen kurz berührten drei Puncten eine Entscheidung *vielleicht* dann treffen können, wenn wir über grosse Zahlenreihen von Analysen der Broncen verschiedener Länder zu gebieten haben. So sprechen sich zwar auch *Wocel* und *Berlin*[61]) aus, allein ich möchte das „vielleicht" noch viel stärker betonen als sie, da mir, wenn ich mir den Darstellungsprocess der Bronce, die Hülflosigkeit der Alten in Hinsicht des physikalischen Begriffs der Masse vorstelle, ein stetes Schwanken der Bronce-Zusammensetzung auch desselben Landes zwischen, einen jeden Vergleich überschreitenden, Grenzen ganz unumgänglich erscheint.

Würde sich diese Ueberzeugung mit der Zeit noch mehr bestätigt finden, so stehe ich auch gar nicht an, eine genaue quantitative Festsetzung des Kupfer- und Zinn-Gehaltes alter Broncen für Verlust an Zeit und Mühe zu erklären, und wer dann die Nebenbestandtheile für unwichtig hält, mag überhaupt die quantitative Analyse durch eine nur um so genauere qualitative Untersuchung ersetzen. Vor der Hand zwar besitzt, wie ich jetzt zeigen werde, die quantitative Bestimmung noch grossen Werth hinsichtlich der

Nebenbestandtheile. Diesen wenden wir uns jetzt mit der alleinigen Hoffnung zu, aus ihrer Erwägung Ergebnisse sei es für die obigen drei Puncte, sei es über Fragen andern Inhaltes zu gewinnen. Und in

---

61) Wocel, Sitzgsber. d. Wien. Akadem. Philos. Cl. 1855. XVI., S. 169 und 172.

der That beruhten ja auch die Resultate, welche ich gelegentlich (S. 56) aus den Untersuchungen von *Phillips* und *Girardin* zog, einzig auf den grösseren oder geringeren Beimengungen anderer Metalle zu *bestimmten Zeiten.* Was also die Hauptbestandtheile nicht zu leisten vermögen, scheinen wir jetzt durch die Nebenbestandtheile erreichen zu können; und *Wocel* so wie *Berlin* erklären auch bereits, dass das Vorkommen von Blei dem späteren Bronce-Alter oder gar der Uebergangszeit in die Eisen-Periode, das Vorkommen von Zink aber schon den Anfängen christlicher Zeit angehöre. Ohne auf eine nähere Prüfung dieser Ansichten hier einzugehen, will ich *von einem ganz anderen Standpuncte* aus die Frage, ob und wie aus den Nebenbestandtheilen der Broncen Resultate für die Alterthumskunde zu gewinnen seien, zur Entscheidung zu bringen suchen. Ich kann dabei nicht umhin, im Voraus zu bemerken, dass es auch für die Art *dieser* Folgerungen ähnliche Klippen gibt, wie für die Schlüsse aus den Hauptbestandtheilen, und dass mir die Forschungen obgenannter Männer die gefährlichste derselben nicht beachtet zu haben scheinen. Es ist dies, wie sich alsbald ergeben wird, die Frage nach dem *Ursprung der Nebenbestandtheile.*

Ein Blick auf die Tafel sowohl, als eine kurze Veranschaulichung der Darstellung von Metallgemischen lässt uns zwei Arten von Nebenbestandtheilen unterscheiden:

1) Die *absichtlichen* } Beimengungen
2) Die *unabsichtlichen* } Beimengungen

Es bedarf wenigstens hier gewiss keiner Begründung, dass ein Gehalt von weniger als 1 % Substanz für jene alten Zeiten ganz und gar nicht mehr existirte, und es erst eine Eroberung der allerneuesten Wissenschaft ist, den Einfluss so geringer Mengen auf den Character der Mischungen (Si, Al, Wo.) erkannt zu haben.

Wodurch characterisiren sich nun jene beiden Arten in den Zahlen der chemischen Analysen?

Die erste Bedingung für eine *absichtlich* zu nennende Beimengung ist die, dass sie in einer Menge erscheint,

welche unzweifelhaft der Wahrnehmung auch jener alten Völker nicht entgehen konnte. Sodann aber ist es, wenn auch keine *innere* Bedingung, doch gewiss höchst wahrscheinlich, dass nicht alle Völker und diese nicht zu allen Zeiten und nicht gleichzeitig eine völlig übereinstimmende Art der Composition besassen, dass mithin das Erscheinen *absichtlicher* Beimengungen in einer Tafel über sämmtliche Bronce-Analysen an gewisse Länder und Zeiten geknüpft sein, d. h. *im Allgemeinen selten* gefunden wird. *Seltenheit* und *grosse Menge* bestimmen also eine Substanz als eine *absichtliche* Beimengung.

Aus *diesem* Grunde könnte man auch mit *Wocel* und *Berlin* das Zink als ein *absichtlich zugesetztes* und deshalb für Folgerungen antiquarischen Inhaltes verwendbares Metall betrachten, obschon die Abhängigkeit von Ländern und Zeiten keineswegs in den Tabellen Jener nachgewiesen ist.

Entgegengesetzt verhält es sich und muss es sich so verhalten mit den *unabsichtlichen* Beimengungen. Hier, wo die Kenntniss der alten Verfertiger ihre Grenzen finden soll, muss die *Menge* stets unterhalb einer gewissen Zahl bleiben, und ein geringer Procentwerth ist deshalb das erste Attribut eines *unabsichtlich* vorhandenen Metalles. Nun treten aber noch verschiedene andere Umstände hinzu, welche sich alsbald geltend machen und welche theils wieder von verschiedenen Ländern und Zeiten, theils dagegen vom reinen Zufall abhängen, so dass die Metalle entweder ein im Ganzen *seltenes* Auftreten, oder eine hie und da *grössere* Procentzahl zeigen. Zu den ersteren gehört z. B. das Silber, zu den letzteren das Blei. Es wird demnach der allgemeine Charakter der *unabsichtlichen* Beimengungen sein, *constant oder selten, in durchschnittlich zwar geringen, bisweilen aber schwankenden Mengen aufzutreten.*

Nachdem so die Definition der unabsichtlichen Beimengungen und damit zugleich diejenigen Metalle unserer Broncen, welche als solche zu betrachten sind, bekannt geworden, dürfen wir nun aussprechen, dass wir

hiemit an den Hauptpunct des dritten Abschnittes dieser Blätter angelangt sind.

Die Hauptbestandtheile und die *absichtlichen* Beimengungen alter Broncen, welche wir als „wesentliche Bestandtheile" zusammenfassen können, boten uns, wie wir sahen, vorläufig noch wenig Anhaltspuncte für antiquarische Folgerungen dar. Iedenfalls bezogen sie sich nur auf das Verhältniss von Land, Volk, Zeit und Art des Gegenstandes zur chemischen Zusammensetzung. Wollen wir daher über den Ursprung der Bestandtheile, über die Darstellung der Bronce aus diesen, irgend etwas erfahren, so bleiben uns nur noch die *unabsichtlichen* Beimengungen zu befragen übrig. — *Diese unabsichtlichen Beimengungen werden also das Entscheidende für alle unsere Fragen sein.*

Wir forschen wie immer zuerst nach dem *Ursprung*. Wo aber kann derselbe anders zu suchen sein, als in dem zur Bronce-Bereitung verwendeten Material? Mithin folgt sogleich die Frage: *Welches war das Material?* Hier schon enthüllt sich der Weg unserer Rückschlüsse, und Dank den besonders günstigen Umständen, darf ich sagen, des natürlichen Zufalles, gerathen wir nicht sogleich in ein Labyrinth, welches jenen Schleier nur wieder dichter zöge. Abgesehen nämlich vom Zink, welches wir seines seltenen Auftretens wegen vorläufig vernachlässigen, reducirt sich die Fluth aller als möglich zu denkenden Combinationen auf die bescheidene Zahl von Dreien. Bekanntlich kommt *gediegenes Zinn* gar nicht in der Natur vor; mithin muss die Quelle des Zinn's eines oder mehrere seiner Erze gewesen sein. Von diesen aber wiederum giebt es nur ein einziges, welches hier in Betracht zu ziehen ist, nämlich das Zinnoxyd = SnO^2.[62]) Andererseits erscheint das Kupfer in drei Zustandsformen in der Natur, welche zu jenem Zweck gedient haben

62) Auf die Möglichkeit, dass Zinnkies [2 (FeS, ZnS), $SnS^2 + 2\,Cu^2S$, SnS^2] angewandt wurde, brauche ich wohl keine Rücksicht zu nehmen.

können, als gediegen Kupfer, als oxydisches Erz (Cu^mO) und als kiesiges Erz (Cu^mS). Für die Beantwortung der Frage nach dem Material besitzen wir jetzt also nur die *drei Möglichkeiten*, dass dasselbe

1) SnO^2 und Cu, 2) SnO^2 und Cu^mO, 3) SnO^2 und Cu^mS

gewesen sei, da die anderen möglichen Combinationen (vereinte Anwendung von Cu und Cu^mO oder Cu^mS) für die Schlussfolgerungen, wie wir sehen werden, ganz irrelevant sind.

Zur Entscheidung über diese *drei* Alternativen gehen wir nochmals auf eine nähere Betrachtung der *unabsichtlichen* Beimengungen zurück. Schon die obige Definition derselben ergab so wesentliche Unterschiede, dass es keinem Zweifel unterliegt, es könne eine fernere natürliche Sonderung an ihnen vorgenommen werden. Nach *Wocel's* Tafeln und den neueren Angaben vertheilen sich auf die 180 Analysen die

Mengen der *unabsichtlichen Beimengungen* auf die Zahl der Vorkommnisse

wie folgt:

	%-Mengen der Metalle.					
	0—1	1—2	0—2	2—5	5—10	über 10
Pb. =	—	—	57	29	6	8
Ag. =	77	18	95	5	—	—
Fe. =	91	—	91	9	—	—
Ni. =	83	13	96	4	—	—
Co. =	87,5	12,5	100	—	—	—
S. =	87,5	12,5	100	—	—	—
As =	50	50	100	—	—	—

% der Vorkommnisse.

Daraus ergibt sich aber unmittelbar die Nothwendigkeit einer neuen zwiefachen Gliederung, und zwar in die Gruppe der *in grösseren Grenzen der Menge schwankenden* und in die Gruppe der ***nur** in geringer Menge vorkommenden Bestandtheile*. Zu der ersteren gehört das Blei = Pb, zu der letzteren das Silber (Ag), Eisen (Fe), Nickel (Ni), Kobalt (Co), Schwefel (S) und Arsen (As). Leider sind in Betreff des Fe, Ni, Co etc. die Angaben der Analysen, wie auch diese selbst nicht so

vollständig vorhanden [63]), um für die älteren Analysen dasselbe feststellen zu können, was sich z. B. aus den neueren *Fellenberg's* ergibt, dass sich nämlich auch nach der *Häufigkeit* ihres Vorkommens überhaupt jene Körper in zwei Gruppen theilen lassen, die im Verein mit jener einen noch festeren Boden für weitere Schlüsse bildet. In diesen 49 neueren Analysen sind nämlich enthalten

Pb	Ag	Fe	Ni	Co	S
25	13	46	23	8	4 Mal,

mithin ist jener oben nach der Menge aufgestellten Gruppe des Bleis noch die Eigenschaft zuzuschreiben, dass ihre Glieder *zugleich weniger häufig vorkommen,* wie einige Körper der zweiten Gruppe z. B. das Fe. Ausserdem aber erhellt aus diesen Zahlen noch eine abermalige Sonderung der letzten Gruppe in zwei Theile, auf welche ich alsbald näher eingehe.

Zunächst fragen wir wieder nach dem Grunde dieser unleugbaren Unterschiede. Dieser ist nicht schwer anzugeben. Wir haben gefunden, dass der Ursprung der unabsichtlichen Beimengungen überhaupt in den zur Darstellung der Bronce verwendeten Materialien, d. h. Naturproducten zu suchen ist. Seien diese nun, in welcher Form sie wollen, ob als gediegene Metalle oder als deren Erze, vorhanden gewesen; sicherlich waren sie nicht absolut *rein.* Die Verunreinigungen der Producte aus dem Mineralreiche rühren aber (wenn wir vom Muttergestein absehen) aus zwei möglichen Quellen her, je nachdem sie entweder

Gemengtheile oder
Bestandtheile

des ursprünglichen Erzes waren. Eine kurze Veranschaulichung, in welcher Weise nun der Bestandtheil eines Erzes sich im Gegensatze zu einem Gemengtheil in dem

63) Dies erklärt auch der chemische Umstand, dass zum Nachweis des Ag, auf welches von jeher gefahndet wurde, das etwa vorhandene Pb vorher entfernt, also bestimmt werden musste, was mit dem Fe, Ni etc. nicht der Fall war.

schliesslich erhaltenen Product documentiren muss, und ein Vergleich dieser Consequenzen mit den oben durch Zahlen belegten Thatsachen lässt dann keinen Zweifel darüber mehr zu, dass wir

die *Gruppe der weniger häufig vorkommenden und in grösseren Mengen schwankenden Körper als — Gemengtheile,*

die *Gruppe der mehr oder weniger häufigen, nur in geringer Menge erscheinenden Substanzen als — sogenannte Bestandtheile*

der ursprünglich verwendeten Materialien (Erze) zu betrachten haben. Wir dürfen dabei selbstverständlich nicht direkt an unsere heutigen Hüttenproducte denken, da nicht nur das Ausschmelzen gewisser Metalle aus anderen (z. B. Ag und Pb aus Cu), sondern auch das Verfahren der Handscheidung und des Sortirens der Erze auf einem ganz anderen Höhepuncte steht, als wir ihn den Verfertigern jener alten Broncen jemals zutrauen können. Wenn aber ein Erz A einen Bestandtheil B enthält und gemengt mit C vorkommt, so werden ohne Rücksicht auf jene Operationen die Producte der Schmelzprocesse einen ziemlich *constanten* und, wenn er nur wenige Procente von A ausmachte, *geringen Gehalt an B*, dagegen einen *an Menge wie an Vorkommen variabeln Gehalt an C* zeigen. Demgemäss betrachte ich auch das Pb der alten Broncen als herrührend aus einem *Gemengtheil,* die anderen Körper (Fe, Ag, Ni, Co . . .) als ursprüngliche *Bestandtheile* der ehemals verwendeten Erze. Unter besonderen Umständen, für welche diejenigen Analysen sprächen, bei welchen Pb und Ag zusammen gefunden werden, wäre dann wohl das Ag als Begleiter des Blei's zu betrachten.

Es ist nun endlich noch ein Punct zu erwähnen, der sich unmittelbar hier anschliesst. Offenbar beruht nämlich der Unterschied der Erscheinung eines *Gemengtheiles* und *einer absichtlichen Beimengung* in der Uebersicht der Analysen einzig darin, dass sich für jenes häufigere kleine, auch unter 1 % hinabgehende, Zahlen

finden, was bei dieser nicht möglich ist. Träte nun aber der Fall ein, dass es sich um ein Metall handelte, welches schwierig in kleinen Mengen nachzuweisen wäre, dass mithin nur dessen grössere Zahlen erschienen, so würde ersichtlich ein solches Metall für eine *absichtliche* Beimengung der Bronce gehalten werden, während es doch in der That ein *Gemengtheil* des Erzes war.

Da nun das Zink zu denjenigen Metallen gehört, für welche es überhaupt keine so empfindlichen Reactionen gibt, wie für Ag, Pb, Fe, Ni, da ferner grade das bei Bronce-Analysen gewöhnlich angewendete Verfahren eine Fehlerquelle für kleine Mengen von Zink enthält, indem beim Fällen des Kupfers durch Schwefelwasserstoff auch etwas Zink mit niedergeschlagen wird, so ist ersichtlich, dass dadurch in den bisherigen Untersuchungen ein geringer Gehalt an Zn übersehen worden sein kann. Dadurch aber würde unsere Charakteristik des Zn-Gehaltes antiker Broncen eine wesentlich andere werden; denn ein *Schwanken* innerhalb grosser Zahlenwerthe bestimmt nach dem Obigen ein *Gemengtheil*, während die bisherige Auffassung als *absichtlicher* Zusatz durch die Erscheinung eines seltenen und in grossen Zahlen sich haltenden Auftretens bedingt war. Ohne die ebengezogenen Schlüsse für das Zn geradezu geltend machen zu wollen, weise ich doch darauf hin, dass eine recht genaue Analyse immer wünschenswerther wird, und dass eine solche Zusammenstellung des Zn-Gehaltes der Broncen, wie *Wocel* und *Berlin* sie geben, an sich wenig Beweiskraft besitzt.

Mit der nachweisbaren Characterisirung gewisser in antiken Broncen gefundener Körper als *Gemengtheile* oder *Bestandtheile* des ursprünglichen Materiales für Kupfer und Zinn, haben wir nun aber wichtige Incidenzpuncte für eine genauere Feststellung dieses letzteren uns erworben, und können die oben verlassene Frage, *welches das Material gewesen*, wieder aufnehmen. Denn es ist offenbar, dass eine mineralogische Betrachtung der verwendbaren Zinn- und Kupfer-Erze ohne Rücksicht auf

den Ort ihres Vorkommens uns zeigen wird, ob und bei welchen von ihnen die im Obigen nachgewiesenen *Gemeng-* und *Bestandtheile* sich wiederfinden. Wir haben deshalb nach S. 73 zu prüfen, ob entweder das SnO^2, oder das Cu, oder die oxydischen oder endlich die kiesigen Cu-Erze nach der Art ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer Verunreinigungen das Auftreten der obgenannten Substanzen (Pb, Ag, Fe, Ni, Co, S, As) in den Broncen erklären können.

Der Zinnstein (SnO^2), welcher bekanntlich nur auf sehr schmalen Gängen oder gar nur netzförmig im Urgebirge und den krystallinischen Schiefern gefunden wird, ist schon dadurch vor grösseren verunreinigenden Beimengungen geschützt, und wir treffen daher als beibrechende Mineralkörper von den metallischen nur oxydische Eisen-Verbindungen. Ebenso enthält das SnO^2 selbst variable (0,7 — 7 %) Mengen von Eisenoxyd (Fe^2O^3). Es ist also gewiss möglich, dass ein Theil des Eisens der Broncen von dem SnO^2 herrühre; allein wie steht es mit den anderen Bestandtheilen derselben? Der Ni- und Co-Gehalt liesse sich allenfalls auf die Anwesenheit des Fe beziehen, welches jene beide Metalle fast stets begleiten, obschon man jedoch umgekehrt nicht vergessen dürfte, dass wir hier oxydische Erze haben, während Ni und Co sowohl für sich, als auch in Begleitung des Fe fast nur in Form von S-Verbindungen erscheinen. Das Auftreten von Pb, Ag, S, As ist aber sicherlich *nicht* von dem SnO^2 herzuleiten; und, wenn daher auch ein Theil der Bronce-Beimengungen ihm zuzuschreiben wäre, so deutet ein anderer Theil derselben entschieden auf eine andere Quelle.

Kann diese nun das *gediegene* Kupfer sein? Die Antwort auf diese Frage hat uns die Natur sehr leicht gemacht; denn ausser hie und da auftretendem Einschluss von Silber (z. B. am Lake Superior) ist das gediegene Metall überall fast völlig rein, und auch die beibrechenden metallischen Mineralien sind fast ohne Ausnahme entweder seine eignen Verbindungen mit Sauerstoff und Schwefel,

die im Nachfolgenden berücksichtigt werden, oder oxydische Eisenerze. Es ist somit unzweifelhaft, dass Pb, Ni, Co, S, As *nicht* ihre Erklärung durch das *gediegene* Kupfer erhalten. Dies ist aber eine wichtige Errungenschaft; denn sie sagt uns:

Die Alten haben zur Darstellung ihrer Bronce nicht reines gediegenes Kupfer angewandt,

und widerlegt somit die bisher ihrer Einfachheit wegen, so viel ich weiss, allgemein gültige Ansicht.

Dieses Resultat ist um so interessanter, als wir im Stande sind, eine direkte Bestätigung desselben anzuführen. Ich will dabei gar kein besonderes Gewicht auf die Uebereinstimmung mit den Schlussfolgerungen auf S. 52 legen, weil dieselben mehr oder weniger hypothetische waren; aber ich will vor Allem darauf hinweisen, dass, so selten sich auch unter den alten Broncen Gegenstände von Kupfer befinden, dieselben doch meist nicht *rein* sind, sondern einen kleinen Gehalt sei es von Sn, sei es von S, Fe etc. aufweisen, sich somit als Rückstände von der Bronce-Bereitung oder als Producte anderer Schmelzprocesse documentiren.[64])

Ebensowenig als das Kupfer vermögen nun die chemischen und paragenetischen Verhältnisse der *oxydischen Erze* desselben die mehrfach genannten Beimengungen, mit Ausnahme des Fe, zu deuten. Das Rothkupfererz, der Malachit und die Kupferlasur sind sowohl chemisch ziemlich rein, als sie auch von beibrechenden metallischen Mineralien nur Fe^2O^3 in hervorragender Menge führen.

Es bleiben mithin als die alleinige Quelle für die noch unerklärten Beimengungen alter Broncen die *kiesigen* Erze des Kupfers übrig. Und in der That hätte es kaum

---

64) In *Wocel's* Tafeln findet man 3 Broncen mit 100 Cu, 4 mit 98,64——97,75 Cu 1,19 — 2,25 Sn und 0,75 Ag, 1 mit 99,71 Cu und 0,28 S.; unter *Fellenberg's* Analysen 6 Broncen mit 96,27—98,17 Cu und meist 0,21—0,94 Sn, darunter 1 z. B. mit 96,47 Cu, 2,08 Sn, 0,76 Ag. 0,38 Fe und 0,31 Ni.

des langen Nachweises für die Unzulänglichkeit anderer Erklärungen bedurft, da ein allgemeiner Blick auf das Vorkommen und die Begleiter *dieser* Erze einerseits und auf die Beimengungen alter Broncen andererseits die wirklich auffallende Uebereinstimmung ohne Weiteres zeigen muss! Wo immer die S-Cu-Erze auftreten, sind sie fast ohne Ausnahme entweder von S-Fe-Verbindungen (meist sogar in gebundenem Zustande), Bleiglanz (PbS), Zinkblende (ZnS) und Fahlerz (Cu, Ag, Fe, Zn, As, Sb, S), oder von mehreren dieser Substanzen zugleich begleitet. Berücksichtigen wir nun noch, dass Ni und Co in Form der S-Verbindungen sich dem Fe äusserst gerne zugesellt zeigen (z. B. im Magnetkies [65]), so finden wir die sämmtlichen von uns in den Broncen beobachteten Elemente vereint in den kiesigen Kupfer-Erzen vor, und es ist somit jedenfalls die einfachste Erklärung für das Vorkommen jener, wenn wir als das Resultat unserer Betrachtungen die Behauptung aufstellen:

„*Das Material für das zur Bronce-Bereitung nothwendige Kupfer sind die kiesigen Erze desselben gewesen.*“

An dieses gewiss interessante Ergebniss knüpft sich sogleich eine Reihe weiterer Untersuchungen. Zunächst sehen wir, dass durch die mit den S-Cu-Erzen zusammen vorkommenden anderen Körper, die *Möglichkeit* eines Ursprunges des in Broncen gefundenen Zn's als Gemengtheiles, wie es oben S. 76 vorübergehend berührt wurde, festgestellt, mithin ein definitiver Entscheid von anderer Seite um so wünschenswerther ist. Ein Gleiches gilt von dem Antimon (S. 67). Sodann aber fragen wir weiter, ob nicht noch eine nähere Bestimmung des S-Cu-Erzes selbst möglich ist; und so gewagt diese Frage auch scheint, ich glaube dennoch, eine Vermuthung nicht unterdrücken zu dürfen, welche mir die oben S. 73 ge-

---

65) Dies beweisen ja auch die Ni- und Co-haltigen Speisen, welche bei den Kupferprocessen heutigen Tages fallen.

gebenen Zahlen einflössten. Dort sahen wir, dass unter den eigentlichen *„Bestandtheilen"* der früheren Erze noch ein Unterschied in der Häufigkeit ihres Vorkommens bemerkbar wurde. Es kamen nämlich in 49 Analysen das Fe 46 Mal, die übrigen Körper 4—23 Mal vor. Deutet aber dieses Verhältniss nicht auf eine nähere Beziehung des Fe's zum Cu? Und wäre es wohl eine zu hypothetische Antwort auf unsere Frage, wenn ich sage, das *angewendete Cu-Erz war vorwiegend Kupferkies* oder *Buntkupfererz?* Ich glaube kaum; denn der obige Zahlenunterschied lässt sich auch *natürlich* begründen, da wir unter den „Bestandtheilen" von Erzen noch zweierlei wohl zu sondern haben. Die eine Gruppe umfasst diejenigen Bestandtheile der Erze, welche mit ihnen chemisch *verbunden,* also z. B. Schwefeleisen mit Schwefelkupfer, und demgemäss „eigentliche Bestandtheile" sind; die zweite Gruppe diejenigen, welche diese Erze so innig begleiten, dass sie nicht unter die Gemengtheile gewöhnlicher Art gerechnet, aber doch auch nicht als chemisch gebunden betrachtet werden können (z. B. Schwefelsilber, Schwefelgold den Kupferkies, Schwefelnickel- und Kobalt das Schwefeleisen etc.). Dass aber dann die Glieder der ersten Gruppe in dem Endproduct häufiger zu finden sind, als diejenigen der zweiten Gruppe, versteht sich von selbst. Demnach ist

das Kupfer der alten Broncen vorwiegend aus Kupferkies und Buntkupfererz, jedenfalls aus kiesigen Kupfererzen, hervorgegangen.

So sind wir denn, bedächtig Schritt für Schritt rückwärts schliessend, an dem Hauptresultat unserer Untersuchungen über den *Ursprung* der Bestandtheile alter Broncen angelangt. Die Vorahnung Dessen, was sich aus ihm über den letzten Gegenstand unserer Betrachtungen, über die *Darstellungsweise der Bronce,* ergeben wird, macht uns vielleicht stutzig, und veranlasst möglicherweise zu dem Einwande, dass die Substanzen Pb,

Ag, Ni, Co, S, As allerdings wohl von kiesigen Kupfererzen herrührten, dass aber diese selbst nur Beimengungen des eigentlich angewendeten *gediegenen* Kupfers oder seines *oxydischen* Erzes gewesen seien. Allein dieser Einwurf widerlegt sich ohne Weiteres durch die *Constanz der Zahlen* für jene Metalle (Ag, Ni . . .). So wenig daher kiesiges Kupfererz nur zufälliges Gemengtheil gewesen sein kann, so sehr wahrscheinlich ist es, dass umgekehrt gediegen Kupfer und oxydisches Erz jenem beigemengt waren.

Demnach gehen wir jetzt von jenem Resultat als von einem sicheren Boden aus, und lassen, vorwärtsschreitend, die *Bronce* vor unseren Augen *entstehen*.

Wenn ich nun von den hier eintretenden Möglichkeiten:

Zusammenschmelzen von $\begin{cases} SnO^2 \text{ und Cu-Erzen} \\ Sn \text{ und Cu-Erzen} \\ SnO^2 \text{ und Cu} \\ Sn \text{ und Cu,} \end{cases}$

von welchen die zwei ersteren mehr Rücksicht auf den Glauben nehmen, dass die metallurgischen Kenntnisse der Verfertiger der Bronce ihrem übrigen wahrscheinlichen Culturzustand entsprochen hätten — wenn ich mich für die *letzte* von diesen Möglichkeiten entscheide, trotzdem damit die Kenntniss der Zinn- und Kupfer-Schmelzprocesse vorausgesetzt wird, so fusse ich dabei nicht nur auf direkt bestätigenden Thatsachen, wie es z B. die mehrfachen Funde von *annähernd reinem Kupfer* (S. 78) und der sonst nachgewiesene Besitz der beiden *regulinischen* Metalle [66]) sind, sondern auch auf der Ueberzeugung, dass die ersten beiden Verfahrungsweisen niemals im Stande wären, *so reine Bronce* zu geben, wie die Antiken es doch immerhin sind. [67]) Die vorletzte Möglichkeit aber

---

66) Troyon a. a. O. S. 113, 152, 310.

67) Direkte Versuche hierüber sind mir nicht bekannt; vielleicht würden dieselben ganz interessante Resultate geben.

endlich, wo zwar Cu dargestellt, das Sn aber in Form des Oxyd's verwandt worden wäre, scheint mir nicht wahrscheinlich, weil die Alten gewiss nicht auf die Verwendung des selten vorkommenden Zinnstein's gekommen sein würden, wenn sie nicht zuvor seine metallische Natur erkannt hätten. Ich halte es demnach für ausgemacht, dass

die zur Darstellung der Bronce verwendeten Metalle, Kupfer und Zinn, in regulinischem Zustande sich befanden also
das Kupfer und Zinn zuvor durch Schmelzprocesse aus ihren Erzen gewonnen worden waren.

Die Einfachheit des Sn-Processes, welcher bekanntlich im Niederschmelzen des Zinnsteins mit Kohle besteht, wird *nicht* das Bedenken erregen, dass er jenen alten Völkern nicht bekannt gewesen sein könne. Ganz anders aber ist es mit dem Kupfer-Process, welcher noch heute für einen der schwierigsten gilt. Wenn wir von den vielfältigen Versuchsarbeiten, von den verwickelten Zwischenwegen hören, die bei uns der Kupferhüttenmann unternimmt, so scheint es uns fast absurd, die Kenntniss dieser ebenso weitläufigen als schwerverständlichen Operationen jenen Urahnen zutrauen zu wollen. Allein wir vergessen bei diesem Urtheil den sehr wesentlichen Punct, dass es sich heute um ein ganz anderes Princip handelt als damals, nämlich um das *Princip der grössten Ausbeute an Quantität und Qualität.* Daher bei uns die unsägliche Mühe, dort ein einfaches Niederschmelzen unbekümmert um die Grösse und Güte des Ertrages. — Wollte man aber in äusseren Umständen die Einwände suchen, wollte man etwa behaupten, dass jene Alten nicht die Mittel zur Hervorbringung so hoher Temperaturen besessen hätten, wie für diesen Process nöthig sind, so würde ich beispielsweise einfach auf ein mir seiner Zeit zu Augen gekommenes Blatt der Leipziger Illustrirten Zeitung verweisen[68]), wo die Eisenindustrie sammt Hohöfen, Frisch-

68) Leipziger Illustr. Zeitg. 22. Novbr. 1862.

feuer, Gezähe etc. der *Djur*, eines central-afrikanischen Negerstammes, beschrieben ist, der erst in den allerletzten Jahren den Europäern und ihrem Einfluss zugänglich geworden.

Es unterliegt somit für mich keinem Zweifel mehr, dass das zur Bronce verwendete Kupfer aus den kiesigen Erzen durch einen dem unsrigen analogen Process gewonnen wurde.

Wofür haben wir demgemäss die schon erwähnten reinen Kupfergegenstände und die Kupferschmelzklumpen, welche besonders in den „Pfahlbauten" gefunden sind, anzusehen? Sie sind ohne Zweifel Rohgaar-Kupfer, da sie für Uebergaarkupfer noch zu viel Beimengungen enthalten, namentlich wenn zukünftige genaue Analysen mehrfach einen solchen S-Gehalt nachweisen, wie die von *Phillips* untersuchte Lanzenspitze aus Irland, welche aus 99,71 % Cu und 0,28 % S bestand. Und so gelangen wir denn wieder zu demselben Resultat, welches wir bereits oben (S. 53) zwar auf einem weniger sicheren Wege gefunden hatten; es wird ein gleichzeitiger Gehalt dieser Waffen und Schmelzklumpen an *Kupferoxydul* auch hier in seiner Möglichkeit bestätigt.

Ueber die eigentliche *Darstellung der Bronce* kann nach den nun festgestellten Resultaten wenig Zweifel mehr sein. Es wurden eben einfach die beiden getrennt vorliegenden Metalle gemengt und geschmolzen. Ob dabei eine absichtliche *Variation der Mengenverhältnisse* für verschiedene Länder, Zeiten und Gegenstände gewaltet habe, ist schwer zu entscheiden. In allen drei Puncten können, wie oben gezeigt, einzig und allein statistische Tabellen grosser Reihen von Analysen ein Urtheil verschaffen; ich will deshalb hinsichtlich des letzten Punctes nur erwähnen, dass sich zwei Meinungen einander gegenüberstehen, die eine, welche die Härtung der Waffen einem grösseren Zusatz von Zinn, die andere, welche dieselbe einem langsamen Abkühlen und nachherigem Hämmern zuschreibt. Was einen absichtlichen *Zusatz anderer Metalle* betrifft, so würde derselbe bei

der Annahme, Blei und Zink seien Gemengtheile der Kupfererze gewesen, sich wesentlich beschränken, und eigentlich nur bedeuten, dass diese beiden Metalle, wenn sie in bemerkbaren Mengen sich zeigten, theils aus Unkenntniss nicht entfernt werden konnten, theils wegen ihrer hie und da als nützlich erprobten Einwirkungen wissentlich darin gelassen wurden. Der schliessliche *Schmelzprocess* endlich ward, wie bereits oben (S. 51) erwähnt, wahrscheinlich mit dem *Gusse* der Gegenstände vereinigt, woraus sich vielleicht auch die eigenthümliche Beobachtung *Troyon's* erklären mag, dass jede Form nur einmal zum Gusse diente.[69]) Welche *Schmelzeinrichtungen* man hiezu besass, vermag natürlich nur durch direkte Funde festgestellt zu werden; möglich, dass die mehrfach in Gräbern und Lagerstätten angetroffenen Mengen kleiner, scheinbar im Feuer gewesener, Feuersteine zu einer Art Gestübbe gebraucht worden waren. Die einfachere Annahme feuerfester Thontiegel scheint der Thatsache gegenüber, dass die irdenen Geschirre sonst wenig Ausbildung in der Töpferkunst zeigen[70]), nicht haltbar zu sein.

Weiter auf die Einzelbeiten dieser Operationen einzugehen, würde mich immermehr zwingen, auf das Gebiet antiquarischer Forschungen und — Conjecturen hinüberzustreifen, und mich so von dem ursprünglichen Zwecke dieser Blätter entfernen. Dieser ist vielmehr, was Ursprung und Darstellungsweise der antiken Broncen von ihrer *chemischen* Seite betrifft, mit den bisherigen Betrachtungen als *erfüllt* anzusehen; und es sei daher, auf den ganzen Gang der Untersuchungen zurückschauend, gestattet, die so erreichten Resultate hier zusammen zu stellen.

Für die *Alterthumskunde* ergaben sie die Thatsachen, dass

---

69) Troyon a. a. O. S. 112.

70) Weinhold a. a. O. XXIX., S. 199.

1) die Bronce durch Zusammenschmelzen der getrennt und in *regulinischer* Form vorliegenden Metalle, Kupfer und Zinn, dargestellt wurde
2) das Zinn aus Zinnstein, das Kupfer vorwiegend aus kiesigem Kupfererz gewonnen wurden, also
3) in jenen Zeiten ein dem unsrigen analoger Kupferschmelzprocess bereits bekannt gewesen sei, und
4) die sonst in den *keltischen* Broncen aufgefundenen Körper (Zn, Pb, Ag, Fe, Ni, Co . . .) als Gemengtheile, Begleiter und Bestandtheile der ehemaligen Zinn- und Kupfererze zu betrachten seien.

Für die *chemische Analyse*, welcher wir die Beweismittel für jene Thatsachen entnahmen, erhielten wir die Fingerzeige, dass sich

die *genaue quantitative* Analyse nur auf die Nebenbestandtheile zu erstrecken habe, dass aber überhaupt eine *recht umfassende qualitative* Prüfung die Hauptsache sei und man bei derselben *möglichst grosse Mengen* der Original-Substanz zu verwenden suchen müsse.

Zufrieden oder nicht zufrieden — je nach unseren Erwartungen — könnten wir mit diesen Ergebnissen unsere Untersuchung als geschlossen betrachten. Allein, lieber auf die Seite der Unzufriedenen tretend, prüfen wir die festgestellten Thatsachen nochmals auf ihren Werth für die Alterthumskunde, und finden denn auch alsbald, dass sie noch keineswegs so fruchtbar für dieselbe sind, als sie sein können. Denn, welchem von allen Völkern der Vorzeit ist nun jene Kenntniss metallurgischer Arbeiten beigelegt, welchen Ländern der Reichthum an Metallen zugeschrieben? Ausgehend von den Analysen *keltischer* Broncen haben wir Betrachtungen ganz allgemeiner Art, ohne Rücksicht auf Zeit, Ort und Volk, ohne Rücksicht mithin auf die *Kelten* angestellt, und es würde, da hier ganz andere Fragen mit in's Spiel kommen werden, ein grosser Fehlschluss sein, wollte man

des Ausgangspunctes wegen auch die *Ergebnisse* auf dasselbe Volk beziehen.

Nach allen gelegentlich benutzten Beweismitteln, die mit den Funden *keltischer* Art zusammenhängen, steht es zwar fest, dass die *Darstellung der Bronce selbst* an Ort und Stelle, d. h. in dem Lande und von dem Volke, welchem die gefundenen Gegenstände angehören, also von den *Kelten* ausgeführt wurde[71]) — allein, *wo* die Gewinnung des Kupfer's und Zinn's stattgefunden habe, *woher* die hiezu erforderlichen Erze stammten u. s. w., dies Alles sind noch jetzt *völlig offne Fragen.* Und ohne Zweifel eröffnet erst *ihre* Beantwortung die weite Rundschau über Handel, Bergbau, Hüttenwesen, Technik, kurz über einen Theil des alten Culturlebens, von der wir oben ahnungsvoll gesprochen. Mithin tritt jetzt die grosse Forderung an die chemische Analyse heran, auch diese letzte Aufgabe würdig zu lösen. Und sie vermag es, wenn auch, gleichwie ihre erste, nicht schon jetzt in endgültiger Weise, so doch sicher in nicht ferner Zukunft. Den Weg aber, den sie zu verfolgen hat, wollen wir noch kurz andeuten.

Da man bis jetzt in allen Fundstätten antiker Broncen *niemals Schlacken,* diese eben so *unwiderleglichen Zeugen* als *nothwendigen Beweisstücke* grösserer Schmelzprocesse, angetroffen hat, scheint der Bereitungsort der Metalle *nicht* in *keltischen* Ländern gesucht werden zu dürfen. Es wird sich deshalb die Frage nach dem *Woher der Erze* sogleich in den Vordergrund drängen; denn entscheidet *diese* sich für ein *keltisches* Land, so ist ohne Zweifel ihre Beweiskraft stärker, als die jenes Umstandes, der durch viele andere Gründe veranlasst sein kann.

Für eine Entscheidung der Frage nach dem *Ursprungsort* der Erze können wir aber allerdings Anhaltspuncte aus den chemischen Analysen gewinnen. Dies lehrt folgende Betrachtung der aus unseren bisherigen Resultaten zu ziehenden Folgerungen.

---

71) Troyon, a. a. O. S. 112, 310. Weinhold, a. a. O. XXIX., S. 200.

Wir haben die in den Broncen aller Länder aufgefundenen Nebenbestandtheile im Allgemeinen hergeleitet aus den ursprünglich verwendeten Erzen, deren Gemengtheile, Begleiter oder Bestandtheile sie gewesen, und welche aus ihnen durch einen unvollständigen Hüttenprocess nicht entfernt worden waren. Wenn nun dieses Resultat ein der Wirklichkeit entsprechendes ist, so ergibt sich daraus unmittelbar, dass, sobald Erze mit anderen Verunreinigungen angewendet wurden, auch in den Broncen andere Körper als Nebenbestandtheile erscheinen müssen. Nun ist aber bekanntlich das Vorkommen namentlich der Kupfererze an den verschiedenen Theilen der Erde in der Regel mit solch' verschiedenartigen Beimengungen verknüpft; hier sind sie reich mit Bleiglanz gemischt, der theils reich theils arm an Silber ist, dort wieder sind sie von ziemlich viel Silber ohne Bleiglanz begleitet, an einer andern Stelle führen sie viel Zinkblende u. s. w., kurz fast einem jeden Fundort entspricht eine mehr oder weniger characteristische Substanz an Qualität wie Quantität. Da wir nun ohne Zweifel mit völligstem Recht annehmen dürfen, dass das zu den keltischen Broncen *aller* Länder verwendete Kupfer nicht aus einer und derselben Quelle stammte, so muss eine nach den verschiedenen Ländern vorgenommene Anordnung der sämmtlichen uns bekannten Analysen eine gewisse Alteration der „Nebenbestandtheile" je nach dem Fundort der Broncen offenbaren. Zeigt sich dies in der That, so ist damit eine neue Bestätigung unserer früheren Ergebnisse geliefert. Zugleich erlangen wir aber dadurch ein Mittel zur genaueren Bestimmung der bei den einzelnen Völkern üblich gewesenen Hüttenprocesse; denn ergäbe sie, wie es doch möglich wäre, für gewisse Länder die Abwesenheit *aller* Nebenbestandtheile, oder eine Abwesenheit des Pb, Ag, Ni, S etc., so wäre damit angedeutet, dass im ersten Falle *gediegenes* Kupfer, im zweiten Falle *oxydisches Erz* das alleinige Material für die Kupfergewinnung gebildet hätte.

Der so constatirte Zusammenhang zwischen Fundort und Nebenbestandtheilen gestattet uns noch weitere Fol-

gerungen. Wir können nämlich die Art der Bronce-Bestandtheile zunächst mit den Beimengungen der Erze *desselben* Landes vergleichen; zeigt sich dabei eine unmittelbare Beziehung, so dürfen wir gewiss mit Recht annehmen, dass das zur Bronce verwendete Metall aus den Erzen *dieses* Landes gewonnen ist, und es erhellt daraus der Grad der Bergbau- und Hüttenkunde seiner Bewohner. Genügen indess die in diesen Erzen befindlichen Substanzen nicht, um die sämmtlichen Bestandtheile der Broncen zu erklären, so forschen wir in immer weiterer Umgebung jenes Landes nach denjenigen Erzen, welche die Deutung zu geben vermögen. Dadurch aber gewinnen wir dann Einsicht in die *Handelsbeziehungen* der alten Völkerschaften mit einander, wenngleich damit über den Bereitungsort der regulinischen Metalle nichts entschieden wird.

Während wir uns also hinsichtlich des stofflichen Ursprungs der Bestandtheile antiker Broncen vorläufig auf alle uns vorliegenden Analysen stützen konnten, bedarf es zum Nachweis ihres örtlichen Ursprungs und ihrer Verarbeitung einer Anordnung derselben nach den Fundorten. Hier treten natürlich alle Mängel der bisherigen Untersuchungen, die geringe Anzahl von Analysen, die Nichtberücksichtigung kleiner Beimengungen, alle Mängel der unsicheren geographischen Abgränzung und die ungenaue Kenntniss sämmtlicher Verunreinigungen der natürlichen Erze in vollstem Einfluss auf. Es kann deshalb durchaus nicht mein Glaube sein, schon jetzt auf diesem Wege positive Ergebnisse zu erhalten, allein auf ihn selbst und seine *dereinstige* Fruchtbarkeit habe ich um so mehr hinweisen wollen, als er meines Wissens bisher nie versuchsweise betreten worden, also auch nicht bekannt gewesen zu sein scheint. Und doch ergibt ein solcher Versuch bereits jetzt eine *annähernde* Bestätigung der Fundamental-Behauptung, dass Fundort einerseits, Art und Menge der Nebenbestandtheile andererseits in einem gewissen Zusammenhange stehen.

Um hiervon ein Beispiel zu liefern, habe ich aus den mir zugänglichen 180 Analysen folgende Tafel construirt,

wobei jedoch nur diejenigen Länder berücksichtigt sind, aus denen eine nicht gar zu kleine Anzahl von Analysen vorlag. Ueber die geographische Abgrenzung, welche natürlich keine ganz willkührliche war, mich näher auszusprechen, ist hier nicht der Ort.

Unter 100 Broncen

aus	enthielten die Nebenbestandtheile							
	Zn	Pb	Ag	Fe	Ni	Co	S	As
1. Schweiz, Savoyen	5	63	26	97	50	21	5	—
2. Südöstl. Deutschland, Slawische Vorposten	17	44	5	72	—	—	17	11
3. Livland, Ostseeländer	79	65	—	—	—	—	—	—
4. Schweden, Norwegen, Dänemark	8	5	14	50				
5. Holstein, Meklenburg, Brandenburg	—	11	11	11	11	—	—	—
6. Oldenburg, Hannover	—	43	—	57	—	—	—	—
7. England und Irland	—	29	—	36	7	—	36	—

Auf den ersten Blick bereits scheint hier jeder Zweifel in die Abhängigkeit der Art und Menge der Nebenbestandtheile von dem Fundort gehoben zu sein; allein wohl bedarf es einer Frage nach der inneren Begründung, da die Zahl der Beobachtungselemente wie gesagt noch viel zu klein ist, um bei den mannichfaltigen complicirenden Einflüssen das Hervortreten dieses Gesetzes schon jetzt erwarten zu dürfen.

Es ergibt sich aus der obigen Tafel scheinbar, dass bei keiner der Broncen aus den angeführten Ländern das Kupfer aus *rein* oxydischen Erzen gewonnen worden ist. Und in der That stimmt dieses Resultat mit unserer Kenntniss von den Erzlagerstätten, der zufolge die oxydischen Kupfererze in grösseren *reinen* Massen nur in Frankreich, am Ural und im Altai, mehr oder weniger mit kiesigem Erz gemengt, in England (Cornwallis) vorkommen.

Und diese letzte Thatsache, scheint sie nicht wiederum durch den geringeren Pb- und Ni-Gehalt der englischen Broncen ausgedrückt zu sein?!

Oder lassen wir überhaupt einmal einen allgemeinen Vergleich zwischen den uns bekannten mineralogischen Verhältnissen der Länder und den Bestandtheilen ihrer Broncen das Substrat einer kurzen Prüfung bilden! Trifft da nicht wieder der Mangel des Ag in den Broncen Englands mit der uns bekannten Armuth desselben an jenem Metall ebenso auffällig zusammen, wie umgekehrt die Erinnerung an die reichen Fundstätten in Norwegen, im Erzgebirge, in Ungarn, im Schwarzwald das Auftreten des Ag in den Broncen der ihnen nahegelegenen Ländertheile (4, 2, 1) fast im Voraus erwarten liess? Das Zn hat unter den in der Tabelle genannten Theilen Europa's seinen Hauptfundort in Böhmen und im Erzgebirge, untergeordnetere im Schwarzwald, Norwegen und, wenigstens bezüglich des Zusammenvorkommens mit Kupfer, in England; das Pb wird bekanntlich in reichlichster Menge in Böhmen und dem Erzgebirge, im Schwarzwalde, dagegen weniger in Norwegen und Schweden, und in England nur in bestimmten Theilen, wo weniger Cu-Erze brechen, gefunden. Treten nun auch diese Thatsachen nicht in unserer Tafel, wie es scheint, unzweifelhaft bestätigt hervor, und gewinnen wir nicht so eine wechselseitige Begründung der Annahme, dass einerseits die Construction der Tafel auf richtigen Principien beruhe, andrerseits der Ursprungsort der Erze durchaus mit dem Fundort der Broncen mehr oder weniger zusammenfalle, mithin auch die Gewinnung und Verarbeitung jener den Bewohnern der betr. Länder zugeschrieben werden müsse? Allerdings lässt sich Dies der obigen Tafel entnehmen, nur dürfen wir darüber nicht die Ausnahmen vergessen, welche sie ebenso unleugbar bietet. Den grossen Zn- und Pb-Gehalt der Broncen Livlands, den Mangel des Ag's in den Broncen des nordwestlichen Deutschlands wüsste wenigstens ich nicht zu erklären, wenn ich dabei allein die zunächst gelegenen Lagerstätten, z. B. Finnland's und Schweden's für jenes, des Harzes für dieses, im Auge behalten sollte. Hier werden sich also von selbst diejenigen Beziehungen

der Völker unter einander in den Vordergrund drängen, welche den Zusammenhang zwischen Fundort der Broncen und Ursprung der Erze für *ein und dasselbe* Land aufheben, die Beziehungen des *Handels*. So scheinen z. B. die Broncen Oldenburg's und Hannover's aus *englischen* Erzen dargestellt zu sein, und es wäre darnach zugleich wahrscheinlich, dass auch die Verarbeitung der Erze zu den Metallen *nicht* in jenen deutschen Ländern stattgefunden habe, sondern deren Bewohner sie direkt aus England bezogen hätten.

Der Vergleich der Erze eines Landes und der in demselben gefundenen antiken Broncen wird demnach in positiver wie negativer Richtung die wichtigsten Anhaltspuncte liefern. In noch gesteigertem Maasse wird dies die *zukünftige* Wissenschaft vermögen, welche durch eine immer mehr verfeinerte qualitative chemische Analyse die Zahl und Bedeutung der wahrhaft örtlich characteristischen Körper (etwa des Wo im Zinnstein, des Cd und Se im Kupferkies etc.) so vermehren wird, dass man vielleicht jedem grösseren Fundorte seinen bestimmten Bestandtheil zusprechen kann. Für jetzt freilich sind wir noch auf die gröberen Beimengungen angewiesen und deshalb auch leichter Irrthümern ausgesetzt.

Es erübrigt schliesslich noch eine kurze Betrachtung über die Art und Weise eines solchen gründlich durchgeführten Vergleiches zwischen Erzen und Broncen desselben Landes. Dass derselbe nämlich *keineswegs* ein *direkter* sein kann, erhellt aus der einfachen Ueberlegung, dass wir es dort mit den Bestandtheilen der Erze, hier mit denjenigen der aus ihnen bereiteten Metalle zu thun haben, dass also nach Art wie Menge der Darstellungsprocess von grösstem Einflusse werden wird. Körper, die in den Erzen waren, können dabei gänzlich verschwinden oder wenigstens auf unmerklich kleine Mengen zurückgeführt werden. Mithin kann nur derjenige Vergleich als ein wirklich richtiger gelten, welcher einerseits die Bestandtheile der Broncen, andrerseits *die unter Voraussetzung eines rohen Hüttenprocesses in dem schliesslich erhal-*

tenen Producte noch vorhandenen Elemente der ursprünglichen Erze berücksichtigt.

Zu wie falschen Schlüssen man sonst gelangen kann, will ich an einem Beispiel zeigen.

Um z. B. zu entscheiden, ob das Kupfer der Broncen Oldenburgs und Hannovers aus Erzen des Harzes dargestellt sein könne, fragen wir nach dem allgemeinen Character dieser Erze. Dieser ist *im Wesentlichen* ein Ag- und Sb-Gehalt. Da wir nun beide Substanzen *nicht* in jenen Broncen finden, so würden wir folgern, dass dieselben in *gar keiner* Beziehung zu den Harzer Erzen stehen. Dies wäre aber sehr voreilig geschlossen, wie eine, natürlich nur näherungsweise, Berechnung des im Kupfer dieser Erze etwa anzutreffenden Ag's beweist. Nach *Kerl* [72]) enthält das Kupfererz des Unterharzes durchschnittlich ca. 0,11 % Ag im Cu. Nach einer aus seinen Angaben vorgenommenen Berechnung würde dagegen das schliesslich erhaltene Rohgaarkupfer an Ag, falls dieses *nicht* vorher extrahirt worden wäre, enthalten: 0,087 %. Man sieht also, dass ca. 0,03 % bei der Verarbeitung verloren gehen. Setzen wir nun voraus, dass bei dem ehemaligen Schmelzprocess ein nicht grösserer Verlust stattgefunden hätte, so würde das aus den Harzer Cu-Erzen gewonnene Cu zur Bronce-Bereitung 0,087 % Ag eingeschlossen haben. Dies würde also auf 1 Gramm verwendeten Cu's 0,00087 Grm. Ag oder 0,00115 Grm. AgCl geben, d. h. eine Menge, welche wohl als unter der Grenze des bei der Analyse Bestimmbaren liegend zu betrachten ist. 1 Grm. Cu entspräche ferner bei einem Gehalt der Bronce von 80 % Cu einer Bronce-Menge = 1,25 Grm. Mithin hätten mehr als 1,25 Grm. Substanz angewendet werden müssen, um bei der chemischen Analyse das aus den Erzen herrührende Ag in der Bronce wiederfinden zu können. *Wo dies aber nicht der Fall war, hat scheinbar die Bronce und in weiterem Rückschluss*

---

72) *Kerl*, Die Rammelsberger Hüttenprocesse. 2. Aufl. S. 3 und Nachträge S. 3 u. 20.

das Erz kein Ag enthalten. Wenn demnach in den für die obige Tafel verwendeten Analysen die angewandte Menge Originalsubstanz zu klein war, so könnten die Broncen, trotzdem sie ohne Ag-Gehalt erscheinen, dennoch aus den Ag-haltigen Erzen des Harzes bereitet sein.

Man erkennt also auch hier wieder die Nothwendigkeit einer recht genauen, mit möglichst grossen Mengen ausgeführten qualitativen und quantitativen Bestimmung der Nebenbestandtheile.

Zugleich aber hat dieses Beispiel einen etwas genaueren Einblick in die Abhängigkeit der Bronce-Beimengungen von der Beschaffenheit der Erze gegeben, und dadurch, wie ich hoffe, zum Schlusse unserer Betrachtungen noch den bündigen Beweis geliefert, dass das Princip, diese beiden Puncte zum Kriterium näherer Beziehungen zu machen, ein an sich gesundes sei und mit der Zeit immer fruchtbringender werden müsse.

Nur wenige Worte des Rückblickes auf den Gesammtinhalt dieser Blätter seien mir noch gestattet, bevor ich schliesse.

Die im ersten Abschnitt mitgetheilte Analyse zweier keltischer Broncen hatte mir die Unzulänglichkeit der bisherigen Arten solcher Untersuchungen gezeigt. Der Grund derselben aber lag darin, dass die Forscher sich der Tragweite ihrer Arbeit nicht bewusst waren, also auch nicht den vollen Umfang der Anforderungen kannten, welche ein wissenschaftlich ergiebiges Resultat erheischte. Auf *ihre* Feststellung kam es demnach an, und diese Aufgabe suchte ich in den folgenden beiden Abschnitten zu lösen.

Unter der Voraussetzung einer genügenden Reihe von Beobachtungselementen wurde aus einer theils in den

Zahlenverhältnissen besonders construirter Tafeln, theils in der Veranschaulichung natürlicher Beziehungen begründeten Gruppirung der in antiken Broncen aufgefundenen Nebenbestandtheile der Nachweis geführt, dass die zur Bronce-Bereitung nothwendigen Metalle, Zinn und Kupfer, aus Zinnstein einerseits, aus vorwiegend kiesigem Kupfererz andererseits gewonnen worden waren. Daraus ergab sich, dass die Darstellungsprocesse dieser Elemente bekannt gewesen sein mussten. Ueber den Ursprungsort der Erze sowohl, wie über den Bereitungsort der Metalle, über die aus beiden entspringenden Folgerungen hinsichtlich Bergbau, Hüttenkunde, Handelsbeziehungen des Alterthums, schaffte uns die Untersuchung gleichfalls sichere Anhaltspuncte; die *Vermischung der Metalle*, die Herstellung der *Bronce,* ist unzweifelhaft von den *Kelten* selbst ausgeführt worden. Dies waren die wesentlichen Resultate für die Alterthumskunde, welche im Bereiche der chemischen Prüfung antiker Broncen liegen. — Allein, da wir die oben gemachte Voraussetzung alsbald für im Allgemeinen *nicht* gültig erkannten, so wurden die Ergebnisse *theilweise* nur *scheinbare,* sie wurden im Lichte zukünftiger Zustände dargestellt. Es trat nämlich die Nothwendigkeit hervor, die bisherige chemische Untersuchungsmethode dahin zu reformiren, dass der Schwerpunct derselben auf die qualitative und quantitative Bestimmung der *Nebenbestandtheile* fiel.

Zugleich aber ward uns noch ein anderer Ausgangspunct für antiquarische Folgerungen bekannt, der seinerseits wieder auf einer Reihe rein wissenschaftlicher Betrachtungen fusste. Es war die Erforschung des Ursprungs und der Bildungsweise der an alten Broncen beobachteten Umwandlungsproducte Hier fanden wir Andeutungen mehrfacher Art, dass die bisherigen Ansichten nicht ganz begründete seien, sahen aber ebenfalls ein, dass erst die Zukunft ein entscheidendes Urtheil darüber zu fällen vermöge. Denn auch hier ergab sich eine nothwendige Ausdehnung der bisherigen Prüfungsweisen, und zwar in physikalisch-chemischer Hinsicht.

Beide so durch die mögliche Tragweite chemischer Forschungen indicirte Reformen unternahm ich endlich in der Prüfung der beiden Bronce-Ringe von Bordesholm praktisch durchzuführen.

Indem ich mich zum Schlusse nochmals verwahre, alle Behauptungen dieser Zeilen als bewiesen zu erachten, hoffe ich doch andererseits auf die Fruchtbarkeit einer Vereinigung zweier scheinbar so heterogener Wissenschaftszweige mit einem Erfolg hingewiesen zu haben, welcher den vielen sonstigen Mängeln dieser Arbeit einige Nachsicht verheissen darf.

Nachträgliche Bemerkungen und Verbesserungen.

Seite 1. In der zweiten Ueberschrift lies keltischer statt keltischen.

Zu Seite 1. Das „Alter der Eisennadel" betreffend. Einer gütigen Mittheilung des Herrn Professor *Petersen* zufolge ist diese Nadel von Eisen so augenscheinlich jüngeren Ursprunges, dass sich die Angabe in dem Berichte des Einsenders dieser Gegenstände „zusammen mit den Bronce-Ringen etc. gefunden" nur auf denselben Grab*hügel*, nicht auf dasselbe Grab beziehen kann. Demgemäss fällt das Alter unserer Ringe noch weiter zurück, nämlich in die *reine Bronce-Zeit.*

Zu Seite 6. Zur „quantitativen Bestimmung der Zersetzungsproducte." Es ist einleuchtend, dass sich alle Bestimmungen der specifischen Gewichte und des Verlustes beim Glühen auf ein und dasselbe Stück beziehen müssen. Sonst kann wegen des ungleichen Zersetzungsgrades selbst desselben Gegenstandes die Gleichung (9) einen *negativen* Werth für z ergeben, was widersinnig ist.

Zugleich sieht man, dass die zu untersuchenden Stücke möglichst gross zu wählen sind, wenn man eine Durchschnittszahl für die Beimengungen erhalten will.

Seite 7. Z. 13 v. o. lies: unter statt unten.

Seite 27. Z. 11 v. o. nach „Umwandlung" fehlt: zu veranschaulichen.

Seite 28. Z. 14 v. u. muss hinter CuO der Bindestrich fehlen, da durchaus *nicht* von CuO-*Krystallen* die Rede sein soll.

Zu Seite 28 „Bildung der Carbonate aus dem Cu^2O."
Die hier aufgestellten Bedingungen, dass die Glieder der beiden Umwandlungsphasen (Cu-Krystalle oder CuO und Carbonate) an allen bereits Malachit aufweisenden Broneen zu finden sein müssten, wenn eine Bildung des Carbonates aus dem Cu^2O stattgehabt hätte, sehen wir selbst an den bekannten Pseudomorphosen des Malachits nach Kupferoxydul im Mineralreich bestätigt. Nur dass hier, wo die Einwirkungen im Verhältniss zu dort *„extreme"* genannt werden können, diese Bedingungen sich nicht an demselben Exemplar, sondern an verschiedenen Stücken erfüllt zeigen.

Wirkte eine sehr verdünnte freie CO^2 und dieselbe sehr langsam, so wurde das bei der Zersetzung des Cu^2O anfangs gebildete Cu alsbald direct in Malachit verwandelt, und man wird also unter solchen Umständen allerdings Krystalle von Cu^2O mit Malachit ohne Cu oder CuO antreffen können. Nur die Unebenheit und Vertiefung der Flächen, die Abrundung der Kanten und Ecken an solchen Krystallen deutet darauf hin, dass erstens viel CuO-Salz fortgeführt wurde und zweitens das noch vorhandene Carbonat aus einer mehr cohärenten Masse (dem Cu) hervorgegangen ist.

War dagegen eine stärkere CO^2 das schneller wirkende Agens, so beobachten wir, dass dann die Cu^2O-Krystalle entweder nur ganz oberflächlich oder durch und durch in Malachit umgewandelt sind, wobei sie dann in keiner Richtung etwas beweisen können, oder dass sie in der That an ihrer Oberfläche gediegen *Kupfer* selbst ohne eine Spur von Malachit zeigen (d. s. die sogenannten Pseudomorphosen von Cu nach Cu^2O.).

Es entscheiden sich demnach die Pseudomorphosen des Mineralreichs dahin, dass, wo eine Bildung von Malachit aus Cu^2O Statt hatte, dieselbe durch Zersetzung des Cu^2O in Cu und CuO-Salz bewirkt

wurde. Die hiefür nothwendige Bedingung — *häufigeres* Beobachten von Cu — ist aber durch die besonderen Umstände alterirt und nur indirect aus dem Habitus der |Pseudomorphosen zu erkennen. Vgl. Blum, Pseudomorphosen S. 36.

Zu Seite 37 und 41. Die ursprüngliche Absicht, diesen Blättern einen „*Versuch einer neuen Bildungstheorie des Kupfer's und seiner Erze*" als Beilage anzufügen, wurde durch Mangel an Zeit vereitelt, indem der Druck bis zu einem bestimmten Tage beendigt sein musste.

An einem andern Orte werde ich wohl Gelegenheit haben, auf diesen wichtigen Gegenstand zurückzukommen

Seite 40 Z. 11 v. o. lies noch statt nach.

Seite 57. Z 16 v. u. lies nach statt vor.



Gedruckt bei J. W. Wörmer.